

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Liberec 2012

Karolína Krupková

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ



Studijní program: B3107 Textil
Studijní obor: 3107R007 Textilní marketing

**HYDROFOBIZACE NANOVLÁKENNÉ VRSTVY
POMOCÍ FULÁRU**

**HYDROPHOBIC TREATMENT
OF THE NANOFIBRE LAYER USING A PADDER**

Karolína Krupková

KHT-poř. č. 872

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Roman Knížek

Rozsah práce:

Počet stran textu:	41
Počet obrázků:	8
Počet tabulek:	20
Počet grafů:	12
Počet stran příloh:	6

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Karolína Krupková**
Osobní číslo: **T08000259**
Studijní program: **B3107 Textil**
Studijní obor: **Textilní marketing**
Název tématu: **Hydrofobizace nanovláknenné vrstvy pomocí fuláru**
Zadávající katedra: **Katedra hodnocení textilií**

Z á s a d y p r o v ý p r a c o v á n í :

- 1) Prostudujte problematiku v oblasti outdoorových materiálů, zvláště pak mikroporézních membrán, a výrobu polymerních nanovláken na výrobním zařízení Nanospider.
- 2) Prostudujte problematiku hydrofobních prostředků na bázi silikonu a fluorcarbonu a možnosti nanášení fulárem.
- 3) Pomocí fuláru naneste hydrofobní prostředek s různou koncentrací na nanovláknennou vrstvu.
- 4) Proměřte na upravené nanovláknenné vrstvě: - paropropustnost - větruodolnost - hydrostatickou odolnost
- 5) Zpracujte výsledky a v závěru zhodnoťte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy: **30 - 40 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Hes, L., Sluka, P.: Úvod do komfortu textilií, Technická univerzita v Liberci, Liberec 2005

Růžičková, J.: Elektrostatické zvlákňování nanovláken, Technická univerzita v Liberci, Liberec 2004

TU v Liberci: Způsob výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním a zařízení k provádění způsobu, CZ Patent 294274, 2003-2421

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Roman Knížek

Katedra hodnocení textilií

Konzultant bakalářské práce:

doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Katedra textilní chemie

Datum zadání bakalářské práce: **31. října 2011**

Termín odevzdání bakalářské práce: **9. května 2012**

prof. RNDr. Aleš Linka, CSc.

děkan



Ing. Vladimír Bajzík, Ph.D.

vedoucí katedry

V Liberci dne 1. listopadu 2011

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Děkuji vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Romanu Knížkovi za výběr zajímavého tématu a připomínky při zpracování práce. Velmi děkuji mé rodině a přátelům za podporu během studia.

Anotace

Tématem této bakalářské práce je hydrofobizace nanovláknenné vrstvy pomocí fuláru. V teoretické části je pomocí dostupných zdrojů zpracován přehled outdoorových materiálů a jejich vlastností. Dále je popsána výroba nanovláknenné vrstvy na zařízení NanospiderTM a zpracováno téma hydrofobní úpravy a hydrofobizačních prostředků na bázi silikonu a fluorkarbonu. Experimentální část práce obsahuje popis hydrofobizace vzorků nanovláknenné vrstvy nanášením dvou druhů hydrofobních prostředků naklocováním v roztocích o různé koncentraci. Výsledky prováděných měření na prodyšnost pro vzduch, paropropustnost a hydrostatickou odolnost jsou statisticky vyhodnoceny, graficky zpracovány a okomentovány.

Klíčová slova

outdoorové materiály, nanovláknenná vrstva, hydrofobní úprava, silikon, fluorkarbon, prodyšnost, paropropustnost, hydrostatická odolnost

Annotation

The topic of this thesis is hydrophobic treatment of nano-fibre layer using a padder. The theoretic part consists of review of outdoor materials and their characteristics from available sources. There is also a description of fabrication of nano-fibre layer using NanospiderTM technology and summary of the hydrophobic treatments and chemical substances based on silicon and fluorocarbon used for hydrophobic treatment. The experimental part of the thesis describes the hydrophobic treatment of nano-fibre layer samples by application of two types of hydrophobic treatment substances by padding the samples in solutions with different concentrations. The results of the performed measurements of air permeability, water-vapour permeability and hydrostatic resistance are statistically evaluated and expressed in charts with added comments.

Key words

outdoor materials, nano-fibre layer, hydrophobic treatment, silicon, fluorocarbon, air permeability, water-vapour permeability, hydrostatic resistance

Obsah

Úvod.....	10
1 Outdoorové materiály	11
1.1 Komfort textilií	11
1.2 Požadované vlastnosti outdoorových materiálů	11
1.2.1 Propustnost textilií pro vodní páry - paropropustnost	11
1.2.2 Hydrostatická odolnost textilií.....	12
1.2.3 Odolnost proti větru - propustnost textilií pro vzduch.....	13
1.3 Paropropustné materiály nepropouštějící kapalnou vlhkost.....	13
1.3.1 Hustě dostavené tkané materiály	13
1.3.2 Materiály se zátěrem.....	14
1.3.3 Membránové materiály	14
1.3.4 Lamináty	16
2 Nanovláknenná vrstva	18
2.1 Polyamid (PA 6).....	18
2.2 Nanovláknna	18
2.3 Výroba nanovláken	19
2.4 NanospiderTM	19
3 Hydrofobní úprava	20
3.1 Chemické látky používané při hydrofobní úpravě	20
3.1.1 Přípravky na bázi silikonu	20
3.1.2 Fluorkarbonové přípravky	21
3.2 Nanášení fulárem	22
3.3 Hodnocení hydrofobních úprav	22
4 Experimentální část.....	23
4.1 Popis přípravy vzorků a impregnace	23
4.1.1 Charakteristika použité nanovláknenné vrstvy	23
4.1.2 Příprava vzorků nanovláknenné vrstvy	24
4.1.3 Příprava impregnačních roztoků.....	24
4.1.4 Průběh impregnování.....	25
4.1.5 Mokrý přívažek.....	25

4.2 Měření naimpregnovaných vzorků nanovlákné vrstvy	28
4.2.1 Měření prodyšnosti	28
4.2.2 Měření paropropustnosti	28
4.2.3 Měření hydrostatické odolnosti	29
4.3 Výsledky měření a jejich zpracování	29
4.3.1 Popis statistického zpracování výsledků	30
4.3.2 Výsledky pro prodyšnost	32
4.3.3 Výsledky pro paropropustnost	35
4.3.4 Výsledky hydrostatické odolnosti	41
4.3.5 Shrnutí výsledků	44
4.4 Měření nanovlákné vrstvy impregnované pomocí RSS	46
4.5 Pořízení snímků nanovlákné vrstvy	48
Závěr	49
Literatura	51

Seznam tabulek

Tabulka 1: Fyzikální vlastnosti polyamidu 6 dle [9]	18
Tabulka 2: Počty vzorků nanovlákněné vrstvy	24
Tabulka 3: Mokré přivažky na nanovlákněné vrstvě	26
Tabulka 4: Popisné statistiky prodyšnosti (Silikon)	33
Tabulka 5: ANOVA pro prodyšnost (Silikon)	34
Tabulka 6: Popisné statistiky prodyšnosti (Fluorkarbon)	35
Tabulka 7: ANOVA pro prodyšnosti (Fluorkarbon)	35
Tabulka 8: Popisné statistiky relativní propustnosti pro vodní páru (Silikon)	36
Tabulka 9: ANOVA pro relativní propustnost pro vodní páru (Silikon)	37
Tabulka 10: Popisné statistiky relativní propustnosti pro vodní páru (Fluorkarbon)	38
Tabulka 11: ANOVA pro relativní propustnost pro vodní páru (Fluorkarbon)	38
Tabulka 12: Popisné statistiky výparného odporu (Silikon)	39
Tabulka 13: ANOVA pro výparný odpor (Silikon)	40
Tabulka 14: Popisné statistiky výparného odporu (Fluorkarbon)	41
Tabulka 15: ANOVA pro výparný odpor (Fluorkarbon)	41
Tabulka 16: Popisné statistiky vodního sloupce (Silikon)	42
Tabulka 17: ANOVA pro vodní sloupec (Silikon)	43
Tabulka 18: Popisné statistiky vodního sloupce (Fluorkarbon)	44
Tabulka 19: ANOVA pro vodní sloupec (Fluorkarbon)	44
Tabulka 20: Shrnutí výsledků měření	45

Seznam obrázků

Obrázek 1: Třívrstvý laminát, zdroj [2]	16
Obrázek 2: Dvou a půl vrstvý laminát, zdroj [2]	16
Obrázek 3: Varianty dvouvrstvých laminátů, zdroj [2]	17
Obrázek 4: Volně vložená membrána (Z-liner), zdroj [2]	17
Obrázek 5: Řez zařízením Nanospider TM , zdroj [11]	19
Obrázek 6: Schéma orientování methylových skupin (-CH ₃), zdroj [13]	21
Obrázek 7: Schéma struktury perfluorovaného alkylu, zdroj [13]	21
Obrázek 8: Mokré přivažek impregnace (Silikon)	27
Obrázek 9: Mokré přivažek impregnace (Fluorkarbon)	27
Obrázek 10: Průměrné prodyšnosti (Silikon)	33
Obrázek 11: Průměrné prodyšnosti (Fluorkarbon)	34
Obrázek 12: Průměrné relativní propustnosti pro vodní páru (Silikon)	36
Obrázek 13: Průměrné relativní propustnosti pro vodní páru (Fluorkarbon)	37
Obrázek 14: Průměrné výparné odpory (Silikon)	39

Obrázek 15: Průměrné výparné odpory (Fluorkarbon)	40
Obrázek 16: Průměrné vodní sloupce (Silikon)	42
Obrázek 17: Průměrné vodní sloupce (Fluorkarbon)	43
Obrázek 18: Schéma zařízení RSS, zdroj [22]	46
Obrázek 19: Průměrné prodyšnosti (impregnace pomocí RSS).....	47
Obrázek 20: Průměrné relativní propustnosti pro vodní páru a výparné odpory (impregnace pomocí RSS).....	47

Seznam příloh

Příloha 1: Pracovní postup impregnace	55
Příloha 2: Snímky nanovlákněné vrstvy z rastrovacího elektronového mikroskopu	57

ÚVOD

Výroba sportovních, ochranných nebo pracovních oděvů je oblast, ve které je nutné sledovat nejnovější trendy, naslouchat uživatelům těchto oděvů a neustále zlepšovat užité vlastnosti používaných materiálů podle jejich potřeb. Vývoj textilních materiálů ukazuje, že stále je co objevovat a zdokonalovat. Jednou z vývojových cest, kterou se dnešní oděvní průmysl ubírá, jsou inovace a úpravy outdoorových materiálů. Nezbytností se stává především dostatečná paropropustnost, větruodolnost a hydrostatická odolnost oděvů pro aktivní pohyb v různých meteorologických podmínkách. Cílem práce bude prakticky aplikovat hydrofobní úpravu na nanovláknennou vrstvu. Její složení a postup aplikace má přímý vliv na zmíněné vlastnosti a vhodná úprava tak může pomoci kvalitativně zvýšit hodnotu výsledného výrobku.

1 OUTDOOROVÉ MATERIÁLY

Outdoor v překladu znamená „za dveřmi“ (z anglického: out - venku, za; door - dveře). Tento termín je všeobecně a napříč všemi obory chápán jako označení pro „pobyt venku, v přírodě“. Ve velké míře jej využívají výrobci a prodejci oblečení, jako obchodní označení druhu výrobku, který je vhodný pro pobyt venku. „Outdoorový“ styl v oblékání je typický pro lidi, k jejichž životu patří různé outdoorové a sportovní aktivity. Svrchní outdoorové oblečení by mělo být nepromokavé, paropropustné, větruodolné, mechanicky odolné a pohodlné. Těmto podmínkám vyhovují speciální textilie, od nichž jejich uživatelé očekávají vysoký komfort při nošení a samozřejmě musí být co nejlepší ochrana proti nepříznivému počasí. Užité vlastnosti těchto materiálů jsou uplatňovány nejenom u oděvů vrcholových a rekreačních sportovců, ale stále častěji také pro výrobu speciálních pracovních oděvů a uniforem.

1.1 Komfort textilií

„Komfort je stav organismu, kdy jsou fyziologické funkce organismu v optimu a kdy okolí včetně oděvu nevytváří žádné nepříjemné vjemy vnímané našimi smysly.“[1] Jedná se o pocit pohody, kdy nepocítujeme chlad ani nadměrné teplo. Komfort textilií se dělí na několik druhů: psychologický, senzorický, patofyziologický a termofyziologický komfort.

„Termofyziologický komfort oděvů resp. textilií se charakterizuje podle dvou základních parametrů: tepelného a výparného odporu.“[1] V organismu člověka dochází neustále k procesu termoregulace, pro lidský organismus nastává stav termofyziologického komfortu při teplotě pokožky 33-35°C a při nepřítomnosti vody na pokožce. Dále pokud se relativní vlhkost vzduchu pohybuje v rozmezí 50±10%, rychlost proudění vzduchu je 25±10 cm/s a obsah oxidu uhličitého v ovzduší na úrovni 0,07%. Optimální hodnoty komfortu oděvů výrazně ovlivňuje druh použitých materiálů. [1]

1.2 Požadované vlastnosti outdoorových materiálů

1.2.1 Propustnost textilií pro vodní páry - paropropustnost

Odvod vodních par jako předpoklad pro zajištění komfortu nošení je u outdoorového oblečení velmi důležitý, a to nejen při zvýšené fyzické aktivitě.

Relativní propustnost pro vodní páry

„Relativní propustnost textilií pro vodní páry p [%] je nenormalizovaný, ale velmi praktický parametr, kde 100% propustnost představuje tepelný tok q_0 vyvozený odparem z volné vodní hladiny o stejném průměru jaký má měřený vzorek. Zakrytím této hladiny měřeným vzorkem se pak tepelný tok sníží na hodnotu q_v .“ [1]

S paropropustností dále souvisí výparný odpor, to je parametr, kterému je relativní propustnost pro vodní páry nepřímo úměrná.

Výparný odpor

„Propustnost textilií pro vodní páry obecně se nejčastěji hodnotí pomocí výparného odporu - **Ret** [$m^2 \cdot Pa/W$] podle ISO 11092.“ [1] Tento parametr hraje důležitou roli při ochlazování těla odpařováním potu z povrchu pokožky. „Čím je nižší hodnota **Ret** [$Pa \cdot m^2/W$], tím je propustnost textilie pro vodní páry vyšší. Dříve užívaná jednotka [$g/m^2/24hod$] se pak označuje jako propustnost vodních par a je měřena podle ASTM E96-BW a ISO 2528. Nevýhodou této jednotky je okolnost, že z ní není ihned patrné, při jaké vlhkosti vnějšího vzduchu k příslušné propustnosti dochází.“ [1].

Klasifikace propustnosti textilií pro vodní páry v obou jednotkách je dle stávajících norem ISO následující [1]:

$R_{et} < 6$	- velmi dobrá	(nad 20 000 $g/m^2 \cdot 24hod$)
$R_{et} 6 - 13$	- dobrá	(9000 – 20 000 $g/m^2 \cdot 24hod$)
$R_{et} 13 - 20$	- uspokojivá	(5000 – 9000 $g/m^2 \cdot 24hod$)
$R_{et} > 20$	- neuspokojivá	(pod 5000 $g/m^2 \cdot 24hod$)

Relativní propustnost pro vodní páry i výparný odpor je možné měřit například na přístroji Permetest. Princip měření na tomto přístroji je podrobněji popsán v experimentální části této práce.

1.2.2 Hydrostatická odolnost textilií

Hydrostatická odolnost je jedním z hodnocených parametrů materiálů používaných pro výrobu outdoorových oděvů. Hydrostatická odolnost plošných textilií neboli odolnost proti pronikání vody se vyjadřuje výškou vodního sloupce, který působí na zkoušenou plochu. [1] Postup a měřicí přístroj použitý pro účely této bakalářské práce je podrobněji popsán v experimentální části.

1.2.3 Odolnost proti větru - propustnost textilií pro vzduch

Prodyšnost je vyjádřena jako rychlost proudění vzduchu danou plochou textilie za určitý čas. U sportovních oděvů je podle účelu jejich použití požadována rozdílná prodyšnost. Například pro oblečení používané pro vysokohorskou turistiku by měla být prodyšnost pro vzduch minimální, na rozdíl od sportovních dresů pro atlety podávajících své výkony za příznivějších klimatických podmínek. [1] Tuto vlastnost lze velmi snadno změřit například na přístroji FX 3300, který je podrobněji popsán v experimentální části práce.

1.3 Paropropustné materiály nepropouštějící kapalnou vlhkost

Jde o multifunkční textilie, tedy textilie s kombinací několika funkčních vlastností označované jako: „waterproof/breathable“ („vodoodpudivé/paropropustné“) – textilie dešti a mlze odolné z vnější strany s vysokou propustností vodních par z vnitřní strany oděvu. [2]

Základní rozdělení textilií s těmito vlastnostmi dle [1]:

- tkaniny s hustou dostavou
- tkaniny se zátěrem (povrstvené mikroporézní nebo hydrofilní vrstvou)
- tkaniny laminované užitím membrán

1.3.1 Hustě dostavené tkané materiály

Nové technologie využívané při tkaní a různé druhy impregnace umožňují, že i tkané materiály získávají omezené vodoodpudivé vlastnosti. Tyto materiály se vyrábí z mikrovlákných polyesterových a polyamidových přízí. Tkanina je hustě dostavená (až 7000 přízí/cm). Velikost pórů je od 3 do 10 μm . [1]

Paropropustnost se liší podle použitých vláken a způsobu tkaní, ale obecně je velmi dobrá. K omezení nasákavosti tkaných materiálů, ale stejně tak i pro svrchní tkaniny membránových a zátěrových materiálů, se často používá dodatečná vodoodpudivá (hydrofobní) úprava. Ta se označuje jako DWR - Durable Water Repellency, neboli „trvanlivě vodě odpudivá“. Aby bylo dosaženo dlouhodobé účinnosti, je vhodné obnovovat ji pomocí k tomu určených prostředků. [3] Tkané materiály jsou dnes populární v podobě tzv. Soft Shellového oblečení.

Soft Shell

Výrobci outdoorového oblečení vyvinuli materiál s názvem Soft Shell, který je paropropustný a zároveň vodě a větru odolný. U tohoto materiálu jde o spojení tepelné a protivětrné ochrany s určitou nepromokavostí a dobrou mechanickou odolností, vše v jediném výrobku. Jednotlivé hodnoty těchto parametrů se však výrobek od výrobku liší, především vlivem použití různých kvalit materiálů a zpracovatelské technologie. Podle konstrukce a použité technologie se rozlišují dva druhy Soft Shellu: bezmembránový softshell (dvojvrstvý laminát) a membránový softshell (třívrstvý laminát). [4]

1.3.2 Materiály se zátěrem

Zátěrové materiály vznikají nanášením vhodného polymeru v tenké vrstvě přímo na nosnou textilií. Podle nanášeného polymeru pak rozlišujeme zátěry na bázi polyuretanu (PU), akrylu, polyvinylchloridu a dalších materiálů. Většina zátěrových materiálů na trhu je na bázi PU. [3] Tato vrstva pracuje při odvodu vodních par od těla na podobném principu jako mikroporézní i neporézní (hydrofilní) membrána. Rozdílem oproti membránovým laminátům je vyšší elasticita materiálu. Zátěrových materiálů existuje mnoho technologických a kvalitativních provedení a jejich výhodou oproti membránovým materiálům je nižší cena. [1, [5]

1.3.3 Membránové materiály

Membrána je speciální tenká vrstva polymerního materiálu – tzv. folie. Tloušťka membrány se pohybuje řádově v jednotkách mikrometrů. Jako materiál pro membránu se nejčastěji používá polytetrafluoretylen (PTFE), polyester (PES) nebo polyuretan (PU). Nevýhodou membrány je, že se z mechanického hlediska nechová stejně jako textilie a kvůli pevnosti musí být umístěna na nosné tkanině. Membránové materiály vznikají laminací, tedy spojením membrány a nosné vrchové nebo podšívkové textile. Membrána má za úkol nepropustit vodu zvenčí, ale umožnit prostup vodních par směrem od těla. Existují dva druhy membrán, mikroporézní a neporézní, které dále dělíme podle druhu laminátu. [3]

Mikroporézní membrány

Mikroporézní membrány - fólie mají póry o průměru 0,1 – 3 μm , kterými se vlhkost transportuje skrze oděv ven. Tyto póry jsou rozmístěny chaoticky, pro zajištění odolnosti proti větru. [6]

Například u membrán značky Gore-tex® jsou póry membrány zhruba 20 000 krát menší než kapka vody a přitom až 700 krát větší než molekuly vodní páry. Póry jsou tak prostupné pro vodní páru, ale pro kapku vody jsou příliš malé. [3]

Mikroporézní membrány dosahují vysokých hodnot paropropustnosti (přes 20 000 $\text{g/m}^2/24$ hod) a vodního sloupce (i více než 20m v. s.). Mikroporézní membrány mají však i některé nevýhody. Během používání u nich může docházet k zanášení pórů nečistotami, tukovými a dalšími částicemi. Důležitá je také správná údržba, kdy je nutno používat vhodné prostředky. [3]

Známým výrobcem textilních mikroporézních membrán je americká společnost W. L. Gore & Associates, Inc., výrobce membrán značky Gore-tex®, které mají více než 1,4 miliardy mikroskopických pórů na centimetr čtvereční. Tato fólie je vyrobena z polyethylentereftalátu (zkratka PTFE) a laminuje se na polyamidové nebo polyesterové tkaniny. [7]

Neporézní (hydrofilní) membrány

Tyto membrány pracují na odlišném principu. Jejich povrch není zcela neporézní, ale je výrazně homogenní, průměr póru je menší než 0,001 μm . Membrána se také označuje jako hydrofilní, protože vlhkost se šíří celou strukturou materiálu a dále vlhkost prostupuje materiálem až na povrch, kde se odpařuje. [1] „Přenos vlhkosti je založen na chemicko-fyzikálním principu, kdy se voda na určitou dobu stává součástí membrány (vazba molekul vody na materiál membrány).“ [3]

Výhodou oproti porézním membránám je, že materiál je na povrchu hladký a nevstřebává tuk a nečistoty (nedochází k ucpání póru). [1]

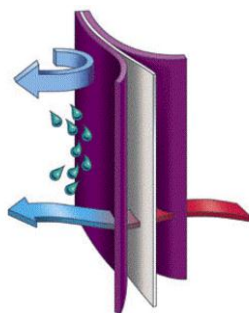
Mezi nejznámější hydrofilní neporézní fólie patří Sympatex® membrane, vyráběná z kopolymeru, který je z větší části tvořen z polyesteru a hydrofilního polyethylenu. Je vyráběna pod licencí společnosti Sympatex Technologies GmbH, sídlící v Německu. [8]

1.3.4 Lamináty

Laminací se v textilu označuje spojení dvou a více vrstev plošných textilií. Laminací membrány se zlepší její odolnost proti poškození. Rozdělení a popis laminátů dle [3]:

Třívrstvý laminát

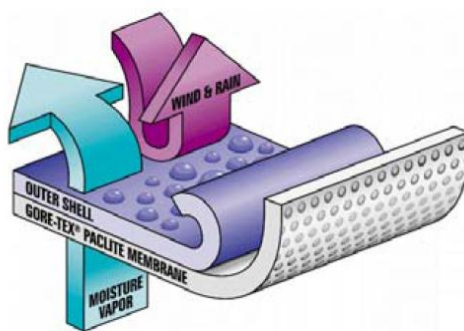
Membrána je vlamínována mezi vnější tkaninu a podšívku. Vnější tkanina, membrána a podšívka tak tvoří jeden kompaktní celek. Jde o mechanicky velmi odolný, ale méně poddajný materiál. [3]



Obrázek 1: Třívrstvý laminát, zdroj [2]

Dvou a půl vrstvý laminát

Membrána je nalaminována pouze na vnější tkaninu a zevnitř je ochráněna například vrstvou polymerních vláken, která jsou nanесena přímo na membránu, viz Obrázek 2. Tento laminát je paropropustnější. [3, [5]

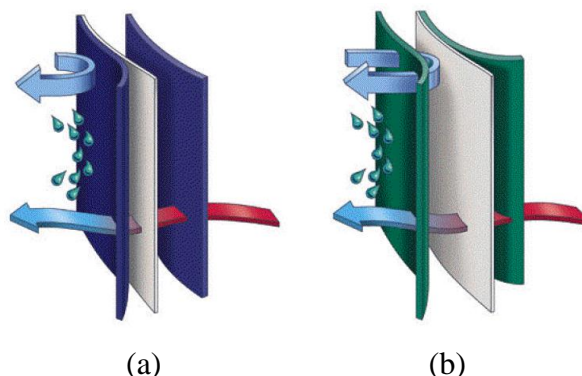


Obrázek 2: Dvou a půl vrstvý laminát, zdroj [2]

Dvouvrstvý laminát

Membrána je nalaminována pouze na vnější tkaninu a zevnitř je zpravidla kryta volnou podšívkou, viz Obrázek 3(a). Podšívka brání poškození membrány a zároveň

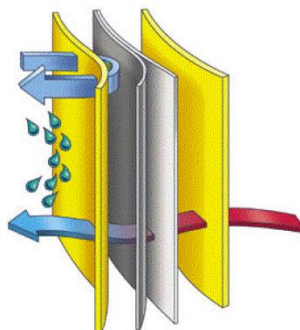
kontaktu těla s membránou. Méně často se užívá varianta laminace na podšívku s volným vnějším materiálem, viz Obrázek 3(b). [3]



Obrázek 3: Varianty dvouvrstevných laminátů, zdroj [2]

Provedení s volně vloženou membránou (Z-liner)

Posledním způsobem použití membrány v oděvu je použití tzv. volně vložené membrány, nebo také Z-liner. Nepoužívá se vůbec laminace, tudíž nejde o laminát. Membrána je pouze volně vložena mezi podšívku a svrchní materiál, ovšem toto zpracování je velmi technologicky náročné. [3]



Obrázek 4: Volně vložená membrána (Z-liner), zdroj [2]

2 NANOVLÁKENNÁ VRSTVA

V experimentální části této bakalářské práce byla použita nanovlákená vrstva vyrobená z polyamidu (PA 6) na zařízení Nanospider™.

2.1 Polyamid (PA 6)

„Polyamidy (PA) jsou lineární polymery charakterizované hlavním polymerním řetězcem, v němž se pravidelně střídají skupiny $-\text{CO}-\text{NH}-$ s větším počtem skupin methylenových, tedy $-\text{CH}_2-$.“ [9]

Polykaprolaktam je významný zástupce polyamidů označovaný jako polyamid 6 (PA 6), v anglosaské literatuře jako nylon 6 a také tradičním českým obchodním názvem Silon. Vzniká polymerací 6-kaprolaktamu, cyklické sloučeniny s šesti atomy uhlíku v molekule. [9]

Polyamid 6 je tvrdá, světle-žlutá hmota, tající při 215 až 220°C na kapalinu o velmi nízké viskozitě. Je možné jej rozpouštět jen ve fenolech, kyselině mravenčí a v koncentrované (tzv. ledové) kyselině octové. Jeho dobré mechanické vlastnosti nabízejí řadu použití. Hlavně se však zpracovává na textilní vlákna. PA 6 se zvláknuje z taveniny protlačováním tryskami s následným dloužením a praním (zbavování monomeru). Vlákná mají značnou pevnost, odolnost proti otěru, dobře se barví, ale mají sníženou odolnost vůči povětrnostnímu stárnutí. Nevýhodou ve srovnání s polyesterovými vlákny je u PA 6 vyšší navlhavost. [9]

Tabulka 1: Fyzikální vlastnosti polyamidu 6 dle [9]

Hustota [kg m^{-3}]	1 120
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	215 až 220
Modul pružnosti v tahu [MPa]	1 300
Navlhavost [hmot. %]	4
Teplotní odolnost [$^{\circ}\text{C}$] (krátkodobě)	10 až 180

2.2 Nanovlákná

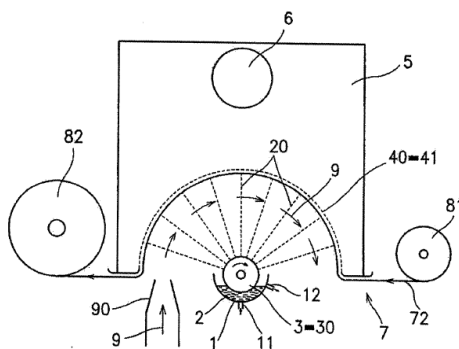
Nanovlákná jsou polymerní vlákna s průměry do 500 nanometrů. Jde o novější typ vláken pro výrobu vlákenných vrstev, které mají uplatnění v řadě oblastí.

2.3 Výroba nanovláken

Způsobů a zařízení k přípravě nanovláken existuje několik druhů, jedním z nich je elektrostatické zvlákňování. Při elektrostatickém zvlákňování dochází k formování polymerních roztoků nebo tavenin účinkem elektrostatického pole o vysokém stejnosměrném napětí. Polymerní roztok nebo tavenina jsou s elektrodou vysokého napětí přímo spojeny. V povrchové vrstvě zvlákňovaného roztoku nebo taveniny polymeru se indukuje elektrický náboj. Vlivem použitého elektrického pole dojde na hladině k tvorbě Taylorových kuželů (je překonáno povrchové napětí kapaliny), které jsou elektrostatickou silou přitahovány k protielektrodě. Cestou od elektrody k protielektrodě vlákna tuhnou a tvoří vláknennou vrstvu na podkladovém materiálu pohybujícím se po povrchu protielektrody. [10] Nevýhodou způsobu výroby využívajícího trysky nebo zvlákňovací kapiláry je velmi malé množství zpracovaného polymerního materiálu v čase. [11]

2.4 Nanospider™

Tato technologie výroby nanovláken je založena na poznatku, že Taylorovy kužely je možné vytvořit na tenké vrstvě polymerního roztoku, ve kterém je částečně ponořena rotující elektroda ve tvaru válce. Velikost zvlákňovací plochy je přímo úměrná rozměrům nabité elektrody a protielektrody. Nanovlákná jsou formována působením proudu vzduchu a pomocí elektrostatického pole. Protielektróda, po které je vedena podkladová vrstva zachycující vzniklá nanovlákná, je umístěna proti volné části obvodu nabité elektrody. [10] Schéma (Obrázek 5) představuje zařízení pro výrobu nanovláken zkonstruované (patentováno roku 2004) na Katedře netkaných textilií Technické univerzity v Liberci. Zařízení je průmyslově využitelné a dosahuje vysokého zvlákňovacího výkonu. Jím vyrobené vláknenné vrstvy z nanovláken o průměrech 50 až 200 (i více) nanometrů jsou mnohostranně využitelné.



Obrázek 5: Řez zařízením Nanospider™, zdroj [11]

3 HYDROFOBNI ÚPRAVA

Hydrofobní úprava patří do kategorie tzv. ochranných finálních úprav. Tato úprava eliminuje smáčivost textilie a zároveň jí poskytuje vodoodpudivost (odperlující efekt). Hydrofobizací se na textilií vytvoří film, který svou elasticitou a uzavřením pomocí orientovaného uspořádání molekul zamezuje vniknutí vody. [12]

Většina materiálů používaných pro outdoorové oblečení, je již při výrobě upravována vodoodpudivými prostředky a takové materiály se označují jako DWR („Durable Water Repellent“), neboli trvanlivě vodě odpudivé. Ovšem nanesená hydrofobní vrstva po několika praních ztratí svůj účinek. [2]

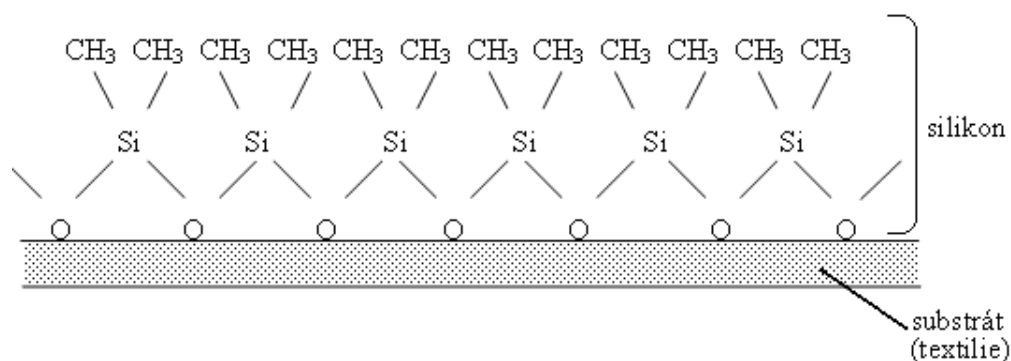
3.1 Chemické látky používané při hydrofobní úpravě

Hydrofobní úpravy na textilním zboží může být dosaženo použitím různých typů hydrofobních prostředků dle [13] :

- parařinové emulze s hlinitými nebo zirkoničitými solemi
- deriváty vyšších mastných kyselin
- silikony
- fluorkarbonové prostředky - perfluoralkany (oleofobní i hydrofobní úprava)

3.1.1 Přípravky na bázi silikonu

Hydrofobní prostředky na bázi polysiloxanů obsahují polysiloxanový řetězec, který vzniká polymerací hydrogenmethylopolysiloxanu nebo dimethylopolysiloxanu. Tyto hydrofobní prostředky jsou výborně filmotvorné díky jejich schopnosti se prostorově zesíťovat. Pro polymeraci siloxanů se používají organické nebo anorganické katalyzátory, které ovlivňují i konečnou fixaci polysiloxanů. Hydrofobní účinek je založen na orientování methylových skupin ($-\text{CH}_3$), viz Obrázek 6. [14]



Obrázek 6: Schéma orientování methylových skupin ($-CH_3$), zdroj [13]

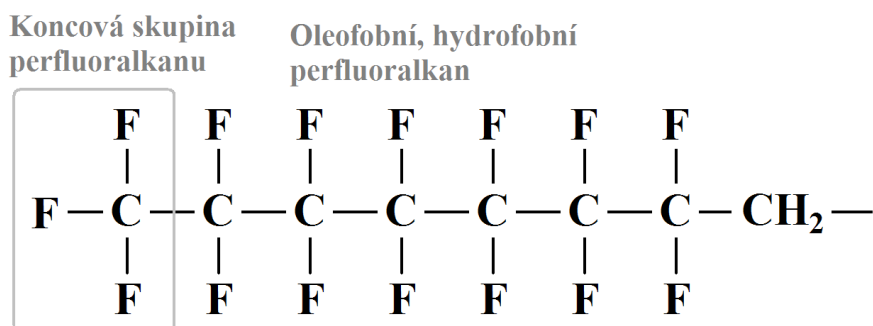
Na trh se tyto prostředky dodávají ve formě emulzí a jejich impregnační účinnost závisí na množství a druhu použitého emulgátoru. [12]

Prostředky na bázi silikonů poskytují vodoodpudivý účinek se stálostí v chemickém čištění. Při správné aplikaci poskytují hladký a měkký omak. Tyto prostředky se používají pro úpravu textilních materiálů přímo ve výrobě. Maximálního efektu je dosaženo vhodnou předúpravou materiálu. [13]

Pro impregnaci vzorků nanovlákněné vrstvy v experimentální části této bakalářské práce byla použita silikonová emulze LUKOFIX T40 D.

3.1.2 Fluorkarbonové přípravky

Tyto přípravky obsahují perfluorované alkylové skupiny. Na správnou funkci těchto prostředků má vliv délka řetězce ovlivňujícího vzdálenost skupiny $-CF_3$ od povrchu vlákna. Prostředky s dobrou účinností musí obsahovat perfluorovaný alkyl složený podle vzorce $CF_3(CF_2)_6-$, viz Obrázek 7. Dobrá účinnost je dále ovlivněna koncentrací přípravku na textilií a správným postupem při sušení a fixaci. [14, [15]



Obrázek 7: Schéma struktury perfluorovaného alkylu, zdroj [13]

Úprava povrchu textilního materiálu perfluorkarbonovými prostředky zajišťuje snížení jeho povrchového napětí. Povrch textilního materiálu může být smáčen kapalinou pouze tehdy, má-li vyšší povrchové napětí než kapalina, a tím je zajišťována hydrofobní a oleofobní úprava textilních materiálů. [13]

Pro impregnaci vzorků nanovlákněné vrstvy v experimentální části této bakalářské práce byla použita fluorkarbonová impregnační emulze NUVA FDS.

3.2 Nanášení fulárem

Fulár je stroj sloužící k nanášení barviv a dalších zušlechťovacích prostředků na textilie. Textilie prochází strojem v plné šíři přes lázeň až k válcům, na které působí určitý tlak. Mezi válci se přebytečná tekutina odmačkává. Fuláry se od sebe liší počtem a uložením válců, druhem a tvrdostí potahu válců, velikostí dosažitelného přitlaku válců, dále tvarem a objemem koryta pro lázeň. [16]

Fulár HVF (-horizontální, vertikální fulár) firmy Mathis (viz Příloha 1) , kterým je vybavena laboratoř Katedry textilní chemie TUL, může být využit k barvení a finálním úpravám krátkých vzorků, ale i materiálů v délce několika metrů. Krátké vzorky je vhodnější upravovat v horizontální pracovní pozici, pro několikametrové vzorky nebo celé role je vhodnější vertikální pozice, kdy může být fulár použit v kombinaci s vhodnou horizontální sušičkou.

3.3 Hodnocení hydrofobních úprav

Existuje celá řada zkoušek na zjištění účinnosti hydrofobních prostředků, např.: Spray Test dle ČSN 80 0827. Jedná se o zkoušku odolnosti plošných textilií proti povrchovému smáčení. Hydrofobnost se určuje vizuálně podle etalonu, nebo přírůstkem hmotnosti v procentech. Dále např. pomocí testu tzv. Bundesmannovy metody dle ČSN EN 29 865, kdy přístroj umožňuje měřit smáčivost a prostup vody textilií, tedy objem vody prošlé skrz textilii. [17] V této bakalářské práci byl výsledný hydrofobní efekt zkoušen pomocí měření hodnot odolnosti proti pronikání tlakové vody a byl použit přístroj na měření výšky vodního sloupce Hydrostatic head tester M018.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V následujících kapitolách jsou popsány důležité fáze přípravy a provedení experimentů a měření s vyhodnocením naměřených dat.

Cílem experimentu bylo provést hydrofobizaci nanovlákněné vrstvy nanášením dvou druhů hydrofobních prostředků, na bázi silikonu a fluorkarbonu, pomocí naklocování jejích vzorků v impregnačních roztocích o různé koncentraci (použity byly vždy tři různé koncentrace) po různou dobu (1 a 2 minuty). Příprava vzorků a roztoků, klocování, odždímnutí pomocí fuláru, sušení a fixace byly prováděny v laboratoři Katedry textilní chemie. Následná měření pak proběhla na Katedře hodnocení textilií Technické univerzity v Liberci. Pro každou kombinaci hydrofobního prostředku, koncentrace roztoku a doby máčení byly opakovaně měřeny vlastnosti impregnované nanovlákněné vrstvy: propustnost textile pro vzduch (prodyšnost), propustnost pro vodní páry (paropropustnost) a výšku vodního sloupce (hydrostatická odolnost).

4.1 Popis přípravy vzorků a impregnace

4.1.1 Charakteristika použité nanovlákněné vrstvy

Pro experimentální část byly použity vzorky nanovlákněné vrstvy, kterou poskytla společnost Viola nanotechnology, s.r.o. vyrábějící ji ve spolupráci se společností Elmarco, s.r.o.

Pro experiment byla vybrána mikroporézní nanovlákněná vrstva vyrobená z polyamidu 6 (PA 6) pomocí technologie NanospiderTM. Její plošná hmotnost je dle výrobního protokolu 4,6 g/m², průměr vláken je 152 nm, relativní vlhkost při zvlákňování byla 27 %. Její strukturu je možné vidět v Příloze 2 na fotografiích pořízených elektronovým rastrovacím mikroskopem.

Nanovlákněná vrstva je již z výroby zvlákněna na podkladovém pečícím papíře. Z důvodu její nízké mechanické odolnosti byla i s tímto podkladovým papírem upravena na dané rozměry, naklocována a následně vkládána do fuláru.

4.1.2 Příprava vzorků nanovlákněné vrstvy

Připraveny byly vzorky o velikosti 20 x 20 cm. Vzorky se vždy skládaly z nanovlákněné vrstvy a z podkladového pečicího papíru, na němž byla zvlákněna. Celkově bylo k naklocování připraveno 48 vzorků nanovlákněné vrstvy: 24 vzorků pro impregnační roztok na bázi silikonu a 24 vzorků pro impregnační roztok na bázi fluorkarbonu. Pro dobu máčení 1 minuty byly pro každou ze tří koncentrací roztoku (viz další odstavec) připraveny tři vzorky, pro dobu máčení 2 minut pak vždy 5 vzorků. Počty vzorků pro každou kombinaci hydrofobního prostředku, koncentrace roztoku a doby máčení jsou ještě shrnuty v následující tabulce:

Tabulka 2: Počty vzorků nanovlákněné vrstvy

Látka	Koncentrace [g/l]	Doba máčení [min]	Počet vzorků
Silikon	50	1	3
Silikon	100	1	3
Silikon	150	1	3
Silikon	50	2	5
Silikon	100	2	5
Silikon	150	2	5
Fluorkarbon	50	1	3
Fluorkarbon	100	1	3
Fluorkarbon	150	1	3
Fluorkarbon	50	2	5
Fluorkarbon	100	2	5
Fluorkarbon	150	2	5

4.1.3 Příprava impregnačních roztoků

Pro hydrofobní roztoky byly použity přípravky na dvou různých bázích - silikonové a fluorkarbonové. První typ impregnačního roztoku na bázi silikonu byl připraven ze silikonové emulze Lukofix T40D a Lukofix katalyzátoru C 48, přidaným za účelem zesílení polysiloxanu (obojí vyrábí Lučební závody a.s. Kolín), a destilované vody.

Pro přípravu druhého typu impregnačního roztoku byl použit fluorkarbonový prostředek Nuva FDS (výrobce Clariant International Ltd). Pro každý typ impregnačního roztoku byly připraveny tři klocovací lázně o různé koncentraci.

Roztoky na bázi silikonu byly připraveny dle následujícího předpisu:

Koncentrace č. 1:	Lukofix T 40 D 50g/l H ₂ O;	katalyzátor C 48 10g/l H ₂ O
Koncentrace č. 2:	Lukofix T 40 D 100g/l H ₂ O;	katalyzátor C 48 20g/l H ₂ O
Koncentrace č. 3:	Lukofix T 40 D 150g/l H ₂ O;	katalyzátor C 48 30g/l H ₂ O

Roztoky na bázi fluorokarbonu byly připraveny dle následujícího předpisu:

Koncentrace č. 1:	Nuva FDS 50g/l H ₂ O
Koncentrace č. 2:	Nuva FDS 100g/l H ₂ O
Koncentrace č. 3:	Nuva FDS 150g/l H ₂ O

4.1.4 Průběh impregnování

Stejný postup impregnace vzorků byl použit pro oba druhy impregnačních prostředků a všechny koncentrace roztoků. Rozdílne byla volena pouze doba klocování, a to konkrétně 1 minuta a 2 minuty. Následující postup byl prováděn pro každý jednotlivý vzorek zvlášť.

Z kádinky byl vždy do čisté klocovací nádoby přelit roztok o daném složení a koncentraci, viz předpisy jednotlivých roztoků. Následně byl celý vzorek (nanovlákná vrstva na podkladovém papíře) ponořen do roztoku. Zde byl otáčen, aby byl smočen (naklocován) v roztoku rovnoměrně z obou stran.

Po této aplikaci impregnace bylo provedeno odmačknutí přebytečného roztoku na fuláru. Celý vzorek byl vložen mezi válce fuláru, kterými prošel jedenkrát s tlakem válců 4 bary a rychlostí otáčení válců 1 m/min.

Poté byly vzorky umístěny do horkovzdušné komory, kde byly při teplotě 80°C usušeny. Následně byla ještě provedena fixace v horkovzdušné komoře při teplotě 160°C (probíhala po dobu 5 minut). Průběh impregnování je v podobě fotodokumentace uveden v Příloze 1.

4.1.5 Mokrý přivažek

Kromě vlastností impregnované nanovlákné vrstvy byl zjišťován tzv. mokrý přivažek, tj. procentuální zvýšení hmotnosti nanovlákné vrstvy po klocování.

Před impregnací byl celý vzorek, tedy nanovlákná vrstva spolu s nosným papírem, zvážen na laboratorních váhách a byla zaznamenána jeho hmotnost. Dále byl samostatně zvážen pouze podkladový papír (bez impregnace) odpovídající stejné velikosti vzorku (20 x 20 cm). Tento papír (bez nanovlákné vrstvy) byl poté také naklocován

v impregnačním roztoku, odždímnut mezi válci fuláru a poté znovu zvážen na laboratorních váhách.

Nakonec byl celý naimpregnovaný vzorek (nanovláknenná vrstva a papír) zvážen po odždímnutí vzorku fulárem.

Výpočet hmotnostního přivažku U byl proveden podle následujícího vzorce:

$$U = \frac{[m_{\text{impreg.}}(\text{Pap.} + \text{NVV}) - m(\text{Pap.} + \text{NVV})] - [m_{\text{impreg.}}(\text{Pap.}) - m(\text{NVV})]}{m(\text{Pap.})} \cdot 100 \% , \quad (1)$$

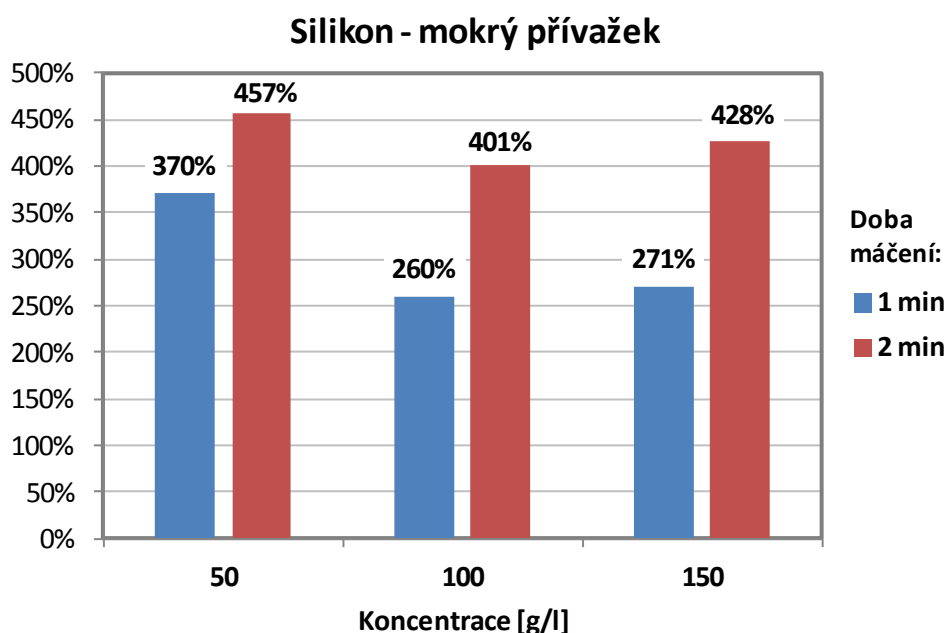
kde "Pap." je zkratka pro papír, "NVV" pro nanovláknennou vrstvu, symbol $m_{\text{impreg.}}$ značí hmotnost po impregnaci a m hmotnost před impregnací. Naměřené hodnoty mokrých přivažků nebyly jako jediné statisticky testovány.

Následující tabulka shrnuje vypočtené mokré přivažky dle vzorce (1) pro každou kombinaci hydrofobního prostředku, koncentrace roztoku a doby máčení:

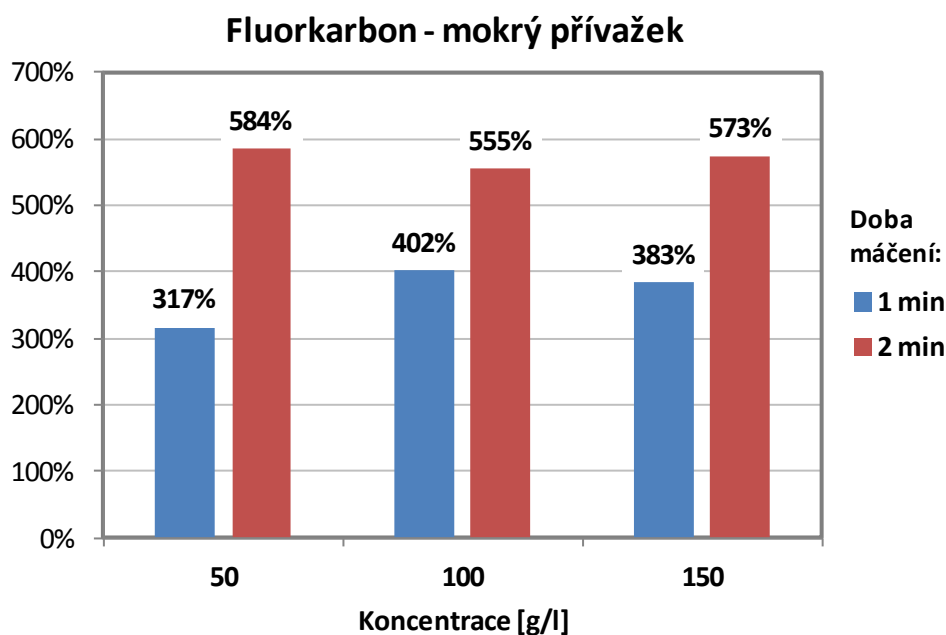
Tabulka 3: Mokré přivažky na nanovláknenné vrstvě

Látka	Koncentrace [g/l]	Doba máčení [min]	Mokrý přivažek
Silikon	50	1	370%
Silikon	100	1	260%
Silikon	150	1	271%
Silikon	50	2	457%
Silikon	100	2	401%
Silikon	150	2	428%
Fluorkarbon	50	1	317%
Fluorkarbon	100	1	402%
Fluorkarbon	150	1	383%
Fluorkarbon	50	2	584%
Fluorkarbon	100	2	555%
Fluorkarbon	150	2	573%

Mokrý přivažek na nanovlákněné vrstvě byly také vyneseny do sloupcových grafů.



Obrázek 8: Mokrý přivažek impregnace (Silikon)



Obrázek 9: Mokrý přivažek impregnace (Fluorkarbon)

Z grafů na obrázcích 8 a 9 vidíme, že delší doba klocování způsobí vyšší mokrý přivažek (přibližně o jednu polovinu). Při použití impregnačního roztoku na bázi fluorkarbonu je dosahováno o něco vyšších hmotnostních přivažků než při použití roztoku na bázi silikonu. Naopak se nezdá, že by mokrý přivažek závisel na koncentraci roztoků.

Obecně jsou hodnoty přivažků poměrně vysoké: nanovláknenná vrstva zvýšila impregnací svoji hmotnost několikanásobně.

4.2 Měření naimpregnovaných vzorků nanovláknenné vrstvy

Měřením bylo zjišťováno několik parametrů termofyziologického komfortu: propustnost textilie pro vzduch, propustnost pro vodní páry a výška vodního sloupce (hydrostatická odolnost).

Každá vlastnost je pro jeden vzorek měřena opakovaně. Konkrétně prodyšnost je na jednom vzorku měřena vždy 5 x, relativní propustnost pro vodní páry a výparný odpor 3 x a výška vodního sloupce pouze jednou, protože toto měření není možné na tom samém vzorku opakovat.

4.2.1 Měření prodyšnosti

Měření probíhalo v souladu s normou ČSN EN ISO 9237 (80 0817): Textilie – Zjišťování prodyšnosti plošných textilií. Norma určuje metodu pro měření prodyšnosti pro většinu plošných textilií včetně netkaných. Podstata zkoušky dle normy: „Měří se rychlost proudu vzduchu procházejícího kolmo danou plochou plošné textilie při stanoveném tlakovém spádu“. [18]

Měření prodyšnosti bylo provedeno na přístroji FX 3300 Air Permeability Tester firmy Textest AG při tlakovém spádu 100 Pa. Velikost vzorku musí být dle normy větší, než je upínací a zkušební plocha přístroje (20 cm^2). Zkoušený vzorek se upnul mezi čelisti a tím se automaticky zapnul ventilátor. Hodnota prodyšnosti se po ustálení odečítala na displeji. Na přístroji je možné nastavit různý tlakový rozdíl i jednotky, ve kterých chceme prodyšnost měřit. Prodyšnost byla měřena v jednotkách $[\text{l/m}^2/\text{s}]$. [1]

4.2.2 Měření paropropustnosti

Měření za účelem zjištění hodnot výparného odporu a relativní propustnosti pro vodní páry bylo provedeno na přístroji Permetest.

Přístroj je opatřen tzv. „Skin modelem“ (modelem kůže) simulujícím proces přenosů tepla a hmoty, ke kterým dochází mezi lidskou pokožkou a okolím. Při měření výparného odporu a relativní propustnosti pro vodní páry je porézní povrch měřící hlavice (Skin modelu) zavlhčován a pomocí elektrické topné spirály a regulátoru udržován na teplotě okolního vzduchu (obvykle $20 - 23^\circ\text{C}$), který je do přístroje nasáván. Tím jsou zajištěny

izotermické podmínky měření. Při měření pak vlhkost přes separační fólii prochází skrz vložený měřený vzorek, který je tedy z vnitřní strany zvlhčován a vnější strana vzorku je ofukována. Simuluje funkci ochlazování pocením (suché pocení). Příslušný výparný tepelný tok je měřen speciálním snímačem a jeho hodnota je přímo úměrná paropropustnosti textilie nebo nepřímo úměrná jejímu výparnému odporu. Nejdříve se měří tepelný tok bez vzorku a poté znovu se vzorkem a přístroj registruje odpovídající tepelné toky q_0 a q_v . Výhodou přístroje je jeho malý rozměr, možnost měření v jakýchkoliv běžných klimatických podmínkách, krátká doba měření a hlavně to, že nepůsobí destruktivně, neničí tedy testovanou textilií. [1]

4.2.3 Měření hydrostatické odolnosti

Měření hydrostatické odolnosti v této práci podléhají normě ČSN EN 20 811 (80 0818): Textilie – Stanovení odolnosti proti pronikání vody – Zkouška tlakem vody. Podstatou zkoušky je, že vzorek je vystaven trvale vzrůstajícímu tlaku vody na jednu svoji stranu tak dlouho, dokud nedojde k proniknutí vody na třech místech vzorku. [19]

Měření pro účely této bakalářské práce byla provedena na přístroji Hydrostatic head tester - M018 společnosti SDL Atlas. U přístroje je potřeba nastavit rychlost nárůstu tlaku vodního sloupce. Pro měření byl zvolen nárůst tlaku $60 \text{ cmH}_2\text{O}/\text{min}$ a testovací plocha byla 100 cm^2 . Přístroj na svém displeji zobrazuje výšku vodního sloupce v jednotkách $\text{cmH}_2\text{O}/\text{min}$, dále rychlost nárůstu tlaku a čas, za který se dané výšky sloupce dosáhlo. Při měření byla přes testovaný vzorek nanovlákněná vrstva umístěna nylonová síťka zajišťující jeho zpevnění proti protržení či deformaci. Voda je vytlačována stlačeným vzduchem a působí svým tlakem na plochu zkoušeného vzorku. Tento tlak je automaticky regulovaný dle nastavené rychlosti jeho nárůstu. Vlivem tlaku vody se začne vzorek napínat a měření probíhá do doby, než se na jeho povrchu objeví první tři kapky vody nebo dojde k jeho destrukci. V tomto okamžiku je měření zastaveno a je zaznamenána výška vodního sloupce.

4.3 Výsledky měření a jejich zpracování

V této podkapitole bude nejprve popsán způsob statistického zpracování naměřených výsledků (popisné statistiky a analýza rozptylu). Poté budou uvedeny a komentovány samotné výsledky.

4.3.1 Popis statistického zpracování výsledků

Výsledky měření jsou prezentovány a statisticky porovnávány jen v rámci jednoho hydrofobního prostředku. Pro jeden prostředek jsou k dispozici výsledky za tři koncentrace roztoku (50 g/l, 100 g/l, 150 g/l) a dvě doby klocování (1 a 2 minuty), celkem tedy 6 kombinací. Ke zpracování výsledků byla použita aplikace MS Excel (tvorba grafů) a především statistický program PASW Statistics 18 (dříve SPSS) pro provedení analýzy rozptylu (ANOVA).

Popisné statistiky

Pro každý typ impregnace a vlastnost byl spočten výběrový aritmetický průměr naměřených hodnot ("Mean"), jejich výběrová směrodatná odchylka ("Std. Deviation"), variační koeficient ("Variation Coefficient") a dolní a horní mez 95% intervalu spolehlivosti pro průměr ("Lower bound 95%" a "Upper bound 95%") podle následujících vzorců (anglické názvy ukazatelů odpovídají popiskům sloupců tabulek získaných z programu PASW):

$$\text{Mean} = \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2)$$

$$\text{Std. Deviation} = s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (3)$$

$$\text{Variation Coefficient} = \frac{s}{\bar{x}}, \quad (4)$$

$$\text{Lower bound 95\%} = \bar{x} - \frac{s \cdot t_{\alpha}(n-1)}{\sqrt{n}}, \quad (5)$$

$$\text{Upperbound 95\%} = \bar{x} + \frac{s \cdot t_{\alpha}(n-1)}{\sqrt{n}}, \quad (6)$$

kde n je počet měření, x_1, x_2, \dots, x_n jsou naměřené hodnoty a $t_{\alpha}(n-1)$ je kritická hodnota Studentova t -rozdělení s $n-1$ stupni volnosti a hladinou α . Všechny tyto popisné statistiky spočtené dle vzorců (2) až (6) jsou shrnuty v tabulkách 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 a 18.

Průměrné hodnoty vlastností pro těchto 6 kombinací jsou pokaždé znázorněny sloupcovým grafem, viz obrázky 11 až 17. Do těchto grafů byla vždy pro porovnání přidána i hodnota vlastnosti pro nanovláknennou vrstvu před impregnací. Grafy byly vytvořeny v aplikaci MS Excel.

Testování statistické významnosti efektů

Jednotlivé vzorky, přestože pocházejí ze stejného typu nanovlákněné vrstvy, se od sebe nepatrně liší. Také dvě různé impregnace, i když jsou prováděny stejným hydrofobizačním roztokem o stejné koncentraci, se stejnou dobou klocování a za stejných podmínek, se budou ve výsledku mírně lišit. Proto je vždy použito více vzorků, aby nebyly výsledky zkresleny těmito náhodnými vlivy a bylo možné lépe vyhodnotit vliv použité koncentrace roztoku a doby klocování, což je cílem práce.

Ovšem i samotné měření vlastností naimpregnované nanovlákněné vrstvy je zatíženo jistou náhodnou chybou, proto je měření jednoho vzorku (tam, kde je to technicky možné) prováděno vícekrát za účelem zvýšení přesnosti získaných výsledků.

Celkově je tedy třeba přistupovat k souboru naměřených hodnot jako ke statistickému vzorku dat, kde se kombinují vlivy, které chceme vyhodnocovat, a vlivy náhodné. Chceme-li tedy např. rozhodnout o tom, zda existuje průkazný vliv různé koncentrace hydrofobizačního roztoku na prodyšnost nanovlákněné vrstvy (nebo zda je tento vliv naopak jen zdánlivý, způsobený náhodným kolísáním naměřených hodnot), je třeba použít nástrojů matematické statistiky, konkrétně statistické testování hypotéz. Jeho výstupem je informace o tzv. statistické významnosti zkoumaného efektu. [21]

Cílem je tedy vyhodnotit vliv dvou kategoriálních proměnných (3 různé koncentrace a 2 různé doby klocování) na kvantitativní proměnnou (vybraná vlastnost impregnované nanovlákněné vrstvy). Proto je vhodným nástrojem k ověření statistické významnosti těchto vlivů tzv. *analýzu rozptylu* (ANOVA) *dvojitého třídění*. Jedná se o statistický model vlivu dvou (proto *dvojitého třídění*) kategoriálních faktorů (faktory "doba" a "koncentrace") a případně jejich interakce ("koncentrace * doba") na vybraný kvantitativní ukazatel. Tento model slouží právě k ověření statistické významnosti jednotlivých vlivů pomocí tzv. F-testů. [20]

Popis výstupní tabulky ANOVA

Analýza ANOVA byla prováděna v programu PASW. Ve výstupní tabulce ANOVA, viz tabulky 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 a 19, představují řádky jednotlivé složky (faktory) regresního modelu. Sloupce tabulky jsou:

- **Source** = zdroj variability (složka modelu, faktor)
- **Type III Sum of Squares** = součet čtverců (SS)

- **df** = počet stupňů volnosti (*degrees of freedom*), tj. kolik parametrů daný faktor do modelu přidává
- **Mean Square** = Průměrné čtverce (MS). Jde o hodnotu SS / df
- **F** = hodnota testové F-statistiky. Rovna MS daného faktoru / MS Error
- **Sig.** = dosažená hladina významnosti (signifikance) F-testu nulovosti vlivu daného faktoru (tzv. p-hodnota)

V poznámce pod tabulkou je ještě uvedena hodnota koeficientu determinace ("R Squared"). Ten udává, kolik procent variability naměřených hodnot je způsobeno uvažovanými faktory (různou koncentrací roztoku a dobou máčení). Zbýlá část variability dat odpovídá variabilitě jednotlivých měření při stejném typu impregnace. [21]

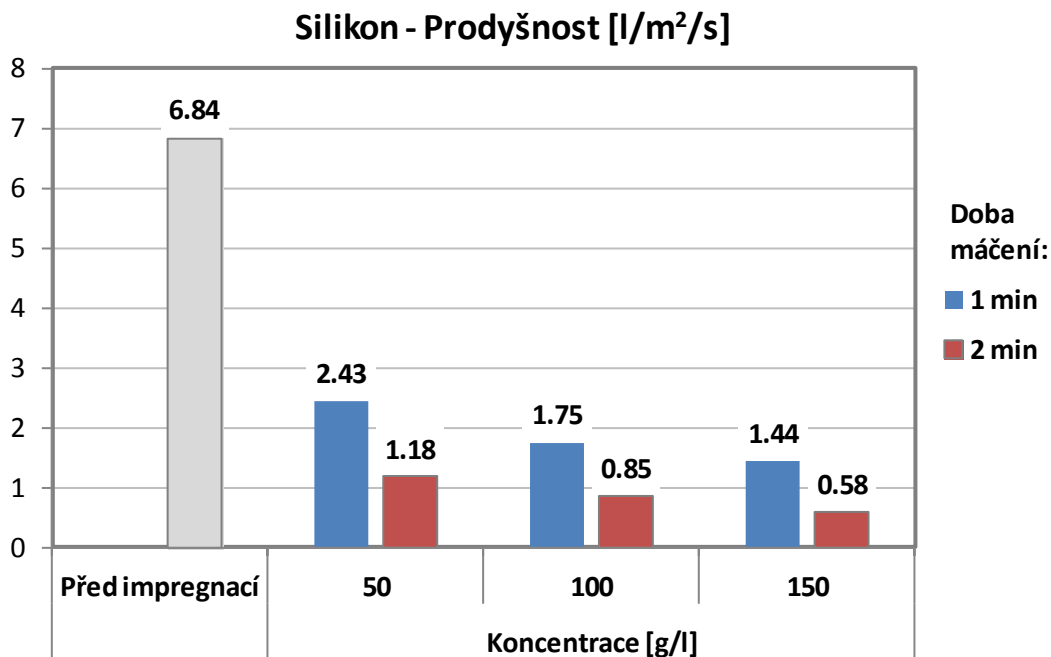
Zhodnocení významnosti na základě výstupů ze softwaru

Pro zhodnocení statistické významnosti vlivu dvou zkoumaných faktorů (koncentrace a doba) a jejich interakce na posuzovaný ukazatel (vlastnost) jsou podstatné ty řádky ANOVA tabulky příslušící těmto faktorům (v tabulce je vždy zvýrazněno světle šedivým pozadím).

Klíčová je pak hodnota v posledním sloupci tabulky ("Sig." jako *significance*). Zde uvedená p-hodnota testu říká, nakolik byl vliv daného faktoru (či interakce) statisticky významný. Jde o číslo z intervalu (0, 1), přičemž čím je tato hodnota nižší, tím vyšší je statistická významnost efektu. Obvykle se pro prohlášení efektu za "statisticky významný" požaduje p-hodnota nižší než 0.05. [21]

4.3.2 Výsledky pro prodyšnost

Následující graf na Obrázku 10 znázorňuje průměrné prodyšnosti pro hydrofobizační roztok na bázi silikonu pro jeho různé koncentrace a různé doby máčení (spolu s průměrnou hodnotou pro neimpregnovaný vzorek):



Obrázek 10: Průměrné prodyšnosti (Silikon)

Následující tabulka obsahuje popisné statistiky prodyšnosti při použití hydrofobizačního roztoku na bázi silikonu, spočtené pomocí vzorců (2) až (6):

Tabulka 4: Popisné statistiky prodyšnosti (Silikon)

Descriptive Statistics							
Dependent Variable: Silikon - Prodyšnost [$\text{l/m}^2/\text{s}$]							
Koncentrace [g/l]	Doba [min]	N	Mean	Std. Deviation	Variation Coefficient	Lower bound 95%	Upper bound 95%
50	1	15	2.427	0.058	0.024	2.395	2.460
	2	25	1.176	0.037	0.031	1.161	1.192
100	1	15	1.745	0.182	0.104	1.645	1.846
	2	25	0.848	0.052	0.062	0.827	0.870
150	1	15	1.439	0.038	0.026	1.418	1.459
	2	25	0.582	0.062	0.107	0.557	0.608

Následující Tabulka 5 je výstupem analýzy rozptylu (ANOVA) dvojitého třídění pro prodyšnost (hydrofobizační roztok na bázi silikonu). Význam jednotlivých sloupců tabulky byl vysvětlen v odstavci *Popis výstupní tabulky ANOVA* v podkapitole 4.3.1.

Tabulka 5: ANOVA pro prodyšnost (Silikon)

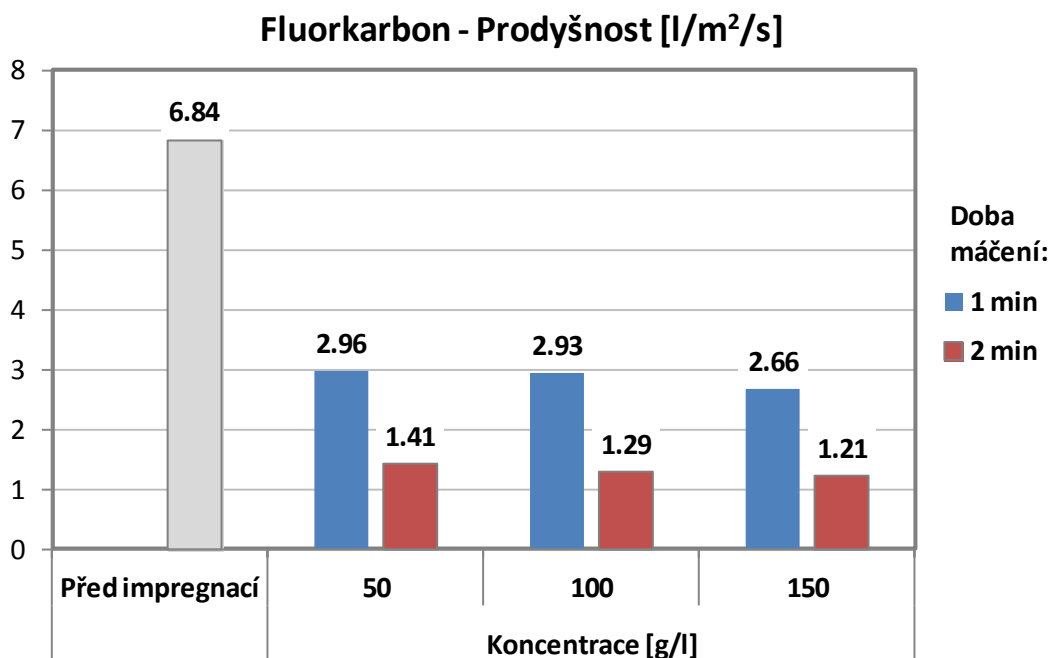
Tests of Between-Subjects Effects
Dependent Variable: Silikon - Prodyšnost [l/m²/s]

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	40,31 ^a	5	8.06	1273.0	0.0000
Intercept	211.07	1	211.07	33324.7	0.0000
koncentrace	12.04	2	6.02	950.5	0.0000
doba	28.20	1	28.20	4452.8	0.0000
koncentrace * doba	0.88	2	0.44	69.7	0.0000
Error	0.72	114	0.01		
Total	226.91	120			
Corrected Total	41.04	119			

a. R Squared = .982 (Adjusted R Squared = .982)

Z grafu na Obrázku 10 je vidět, že vyšší koncentrace roztoku a delší doba máčení způsobují nižší hodnotu prodyšnosti. Z Tabulky 5 je vidět, že oba dva efekty jsou silně statisticky významné. Významná je i interakce obou faktorů. Tabulka 5 také ukazuje, že variabilita naměřených prodyšností je z 98.2 % způsobena vlivem odlišných koncentrací a dob klocování.

Následující graf na Obrázku 11 znázorňuje průměrné prodyšnosti pro hydrofobizační roztok na bázi fluorkarbonu pro jeho různé koncentrace a různé doby máčení:



Obrázek 11: Průměrné prodyšnosti (Fluorkarbon)

Následující tabulka obsahuje popisné statistiky prodyšnosti při použití hydrofobizačního roztoku na bázi fluorkarbonu:

Tabulka 6: Popisné statistiky prodyšnosti (Fluorkarbon)

Descriptive Statistics							
Dependent Variable: Fluorkarbon - Prodyšnost [l/m ² /s]							
Koncentrace [g/l]	Doba [min]	N	Mean	Std. Deviation	Variation Coefficient	Lower bound 95%	Upper bound 95%
50	1	15	2.964	0.063	0.021	2.929	2.999
	2	25	1.411	0.073	0.052	1.381	1.441
100	1	15	2.928	0.093	0.032	2.877	2.979
	2	25	1.286	0.072	0.056	1.256	1.315
150	1	15	2.665	0.074	0.028	2.624	2.706
	2	25	1.213	0.032	0.026	1.200	1.226

Následující tabulka je výstupem analýzy rozptylu (ANOVA) dvojitého třídění pro prodyšnost (hydrofobizační roztok na bázi fluorkarbonu).

Tabulka 7: ANOVA pro prodyšnosti (Fluorkarbon)

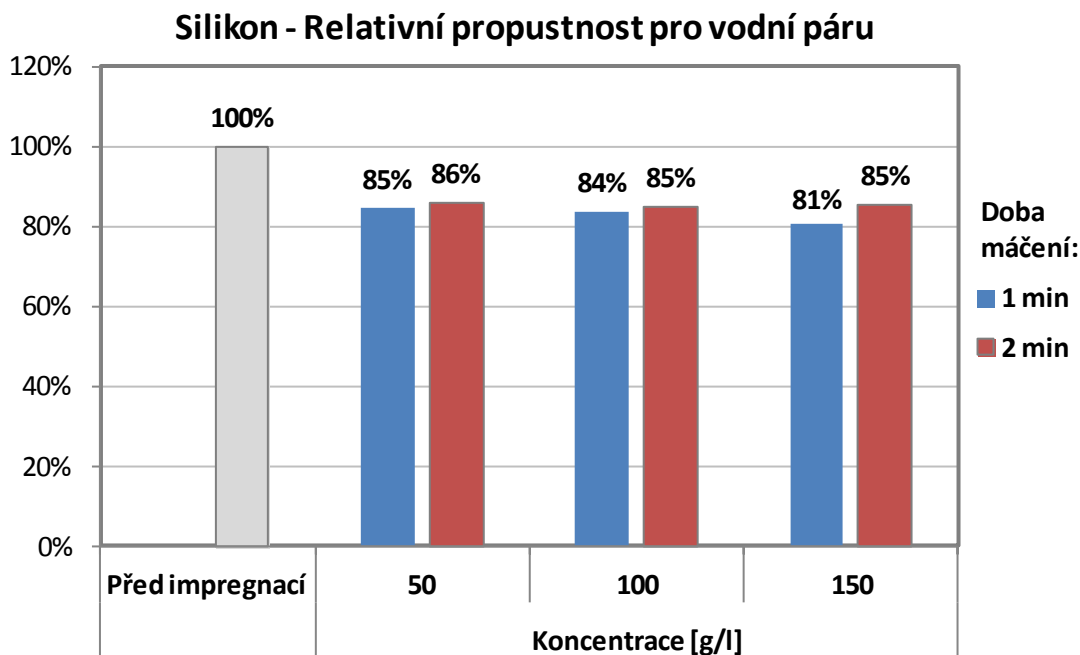
Dependent Variable: Fluorkarbon - Prodyšnost [l/m ² /s]					
Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	68,79 ^a	5	13.76	2966.3	0.0000
Intercept	485.65	1	485.65	104713.9	0.0000
koncentrace	1.21	2	0.60	129.9	0.0000
doba	67.49	1	67.49	14550.9	0.0000
koncentrace * doba	0.17	2	0.09	18.4	0.0000
Error	0.53	114	0.00		
Total	495.29	120			
Corrected Total	69.31	119			

a. R Squared = .992 (Adjusted R Squared = .992)

Výsledky prodyšnosti pro hydrofobizaci na bázi fluorkarbonu jsou obdobné jako v případě použití silikonu. Tedy vyšší koncentrace roztoku a delší doba máčení způsobují nižší hodnotu prodyšnosti, viz graf na Obrázku 11. Pouze efekt koncentrace roztoku na prodyšnost je zde nižší. Z Tabulky 7 je vidět, že oba efekty a jejich interakce jsou stále statisticky významné.

4.3.3 Výsledky pro paropropustnost

Následující graf na Obrázku 12 znázorňuje průměrné relativní propustnosti pro vodní páru pro hydrofobizační roztok na bázi silikonu a pro jeho různé koncentrace a různé doby máčení:



Obrázek 12: Průměrné relativní propustnosti pro vodní páru (Silikon)

Následující tabulka obsahuje popisné statistiky relativní propustnosti pro vodní páru při použití hydrofobizačního roztoku na bázi silikonu:

Tabulka 8: Popisné statistiky relativní propustnosti pro vodní páru (Silikon)

Descriptive Statistics							
Dependent Variable: Silikon - Relativní propustnost pro vodní páru [%]							
Koncentrace [g/l]	Doba [min]	N	Mean	Std. Deviation	Variation Coefficient	Lower bound 95%	Upper bound 95%
50	1	9	84.50	7.630	0.090	78.635	90.365
	2	15	86.47	2.427	0.028	85.123	87.810
100	1	9	83.71	6.481	0.077	78.730	88.693
	2	15	84.99	4.493	0.053	82.505	87.482
150	1	9	80.68	2.748	0.034	78.566	82.790
	2	15	84.55	2.585	0.031	83.115	85.978

Následující Tabulka 9 je výstupem analýzy rozptylu (ANOVA) pro relativní propustnost pro vodní páru (hydrofobizační roztok na bázi silikonu). Jelikož ani interakce obou efektů, ani efekt koncentrace zde nebyl statisticky významný, je zde uvedena tabulka ANOVA jednoduchého třídění pouze s efektem doby máčení.

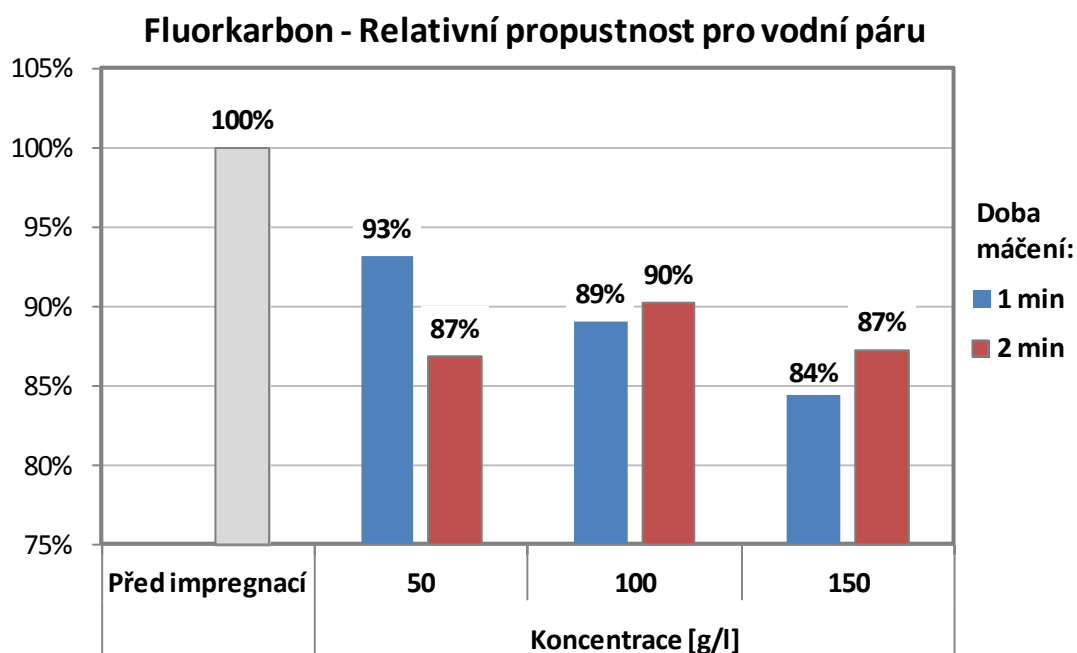
Tabulka 9: ANOVA pro relativní propustnost pro vodní páru (Silikon)

Tests of Between-Subjects Effects					
Dependent Variable: Silikon - Relativní propustnost pro vodní páru [%]					
Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	94,99 ^a	1	94.993	4.669	0.0341
Intercept	477974.1	1	477974.1	23490.9	0.0000
dobu	94.99	1	94.993	4.669	0.0341
Error	1424.31	70	20.347		
Total	514958.4	72			
Corrected Total	1519.30	71			

a. R Squared = .063 (Adjusted R Squared = .049)

Z grafu na Obrázku 12 je patrné, že rozdíly v relativní propustnost pro vodní páru jsou minimální. Jistý efekt je možné pozorovat u doby klocování: delší doba klocování způsobuje o něco nižší paropropustnost. ANOVA neprokázala významnost interakce doby a koncentrace. Po odstranění tohoto členu z modelu byl efekt koncentrace statisticky nevýznamný. Poté, co byl odstraněn i tento efekt, zůstal v modelu jen efekt doby klocování: ten jediný se ukázal být statisticky významný (p-hodnota 0.0341), viz Tabulka 9.

Následující graf znázorňuje průměrnou relativní propustnost pro vodní páru pro hydrofobizační roztok na bázi fluorkarbonu pro jeho různé koncentrace a různé doby máčení:



Obrázek 13: Průměrné relativní propustnosti pro vodní páru (Fluorkarbon)

Následující Tabulka 10 obsahuje popisné statistiky relativní propustnosti pro vodní páru při použití hydrofobizačního roztoku na bázi fluorkarbonu:

Tabulka 10: Popisné statistiky relativní propustnosti pro vodní páru (Fluorkarbon)

Descriptive Statistics							
Dependent Variable: Fluorkarbon - Relativní propustnost pro vodní páru [%]							
Koncentrace [g/l]	Doba [min]	N	Mean	Std. Deviation	Variation Coefficient	Lower bound 95%	Upper bound 95%
50	1	9	93.12	4.859	0.052	89.387	96.858
	2	15	86.85	2.558	0.029	85.437	88.270
100	1	9	88.34	5.175	0.059	84.367	92.322
	2	15	90.24	2.919	0.032	88.624	91.856
150	1	9	84.42	2.947	0.035	82.157	86.687
	2	15	87.28	3.066	0.035	85.582	88.978

Následující tabulka je výstupem analýzy rozptylu (ANOVA) dvojitého třídění pro relativní propustnost pro vodní páru (hydrofobizační roztok na bázi fluorkarbonu).

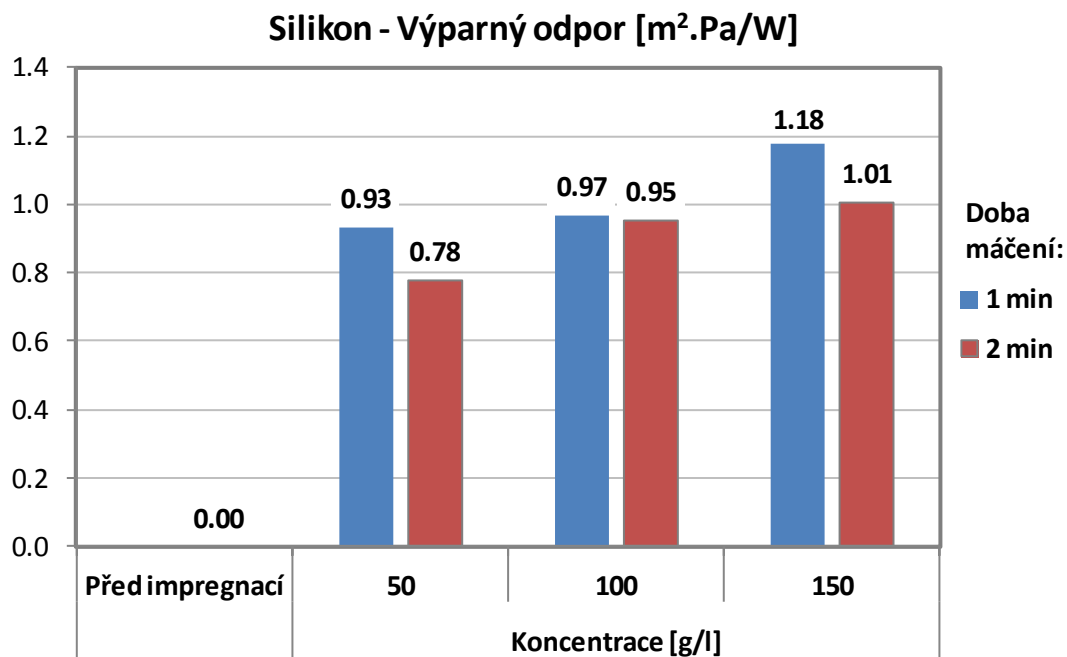
Tabulka 11: ANOVA pro relativní propustnost pro vodní páru (Fluorkarbon)

Tests of Between-Subjects Effects					
Dependent Variable: Fluorkarbon - Relativní propustnost pro vodní páru [%]					
Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	448,1 ^a	5	89.6	7.3	0.0000
Intercept	527208.8	1	527208.8	42688.4	0.0000
koncentrace	220.8	2	110.4	8.9	0.0004
doba	4.3	1	4.3	0.3	0.5569
koncentrace * doba	282.9	2	141.5	11.5	0.0001
Error	815.1	66	12.4		
Total	562816	72			
Corrected Total	1263.2	71			

a. R Squared = .355 (Adjusted R Squared = .306)

Z grafu na Obrázku 13 je patrné, že relativní propustnost pro vodní páru klesá s rostoucí koncentrací v případě klocování po dobu 1 minuty. V případě doby 2 minut není tento efekt patrný. Celkově doba klocování nemá systematický efekt na výslednou paropropustnosti. Tyto závěry potvrzují i p-hodnoty (ve sloupci ("Sig.") ve výstupní tabulce ANOVA, viz Tabulka 11.

Následující graf znázorňuje průměrné hodnoty výparného odporu pro hydrofobizační roztok na bázi silikonu pro jeho různé koncentrace a různé doby máčení:



Obrázek 14: Průměrné výparné odpory (Silikon)

Následující tabulka obsahuje popisné statistiky výparného odporu při použití hydrofobizačního roztoku na bázi silikonu:

Tabulka 12: Popisné statistiky výparného odporu (Silikon)

Descriptive Statistics

Dependent Variable: Silikon - Výparný odpor [$\text{Pa m}^2 / \text{W}$]

Koncentrace [g/l]	Doba [min]	N	Mean	Std. Deviation	Variation Coefficient	Lower bound 95%	Upper bound 95%
50	1	9	0.933	0.480	0.514	0.565	1.302
	2	15	0.780	0.152	0.195	0.696	0.864
100	1	9	0.967	0.442	0.457	0.627	1.306
	2	15	0.953	0.352	0.370	0.758	1.148
150	1	9	1.178	0.222	0.189	1.007	1.349
	2	15	1.007	0.198	0.197	0.897	1.116

Následující Tabulka 13 je výstupem analýzy rozptylu (ANOVA) pro výparný odpor (hydrofobizační roztok na bázi silikonu).

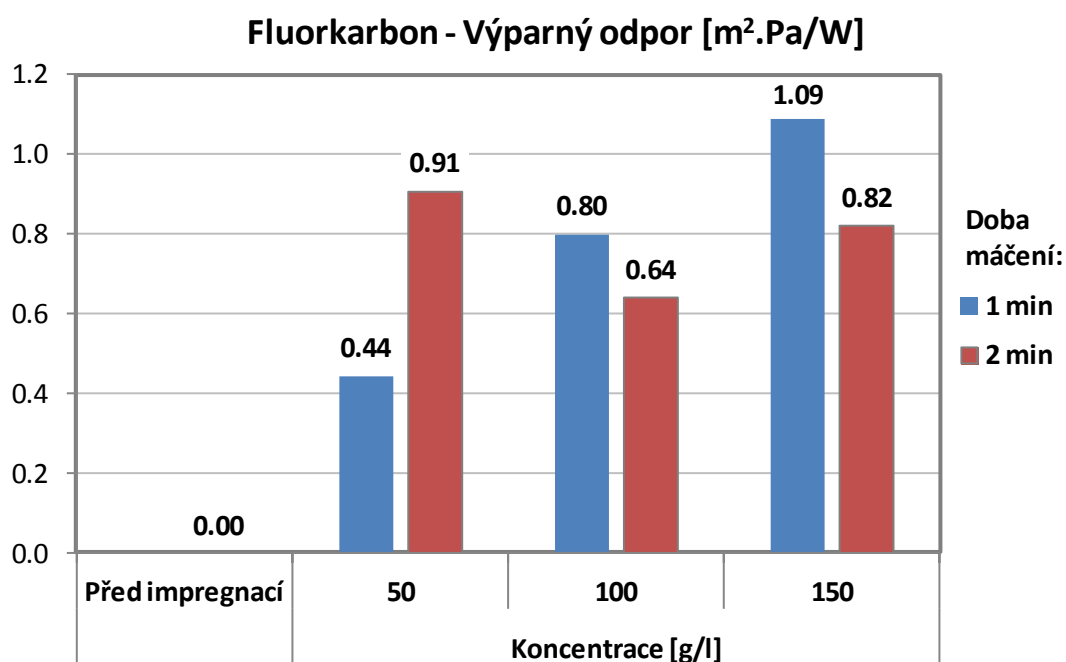
Tabulka 13: ANOVA pro výparný odpor (Silikon)

Tests of Between-Subjects Effects					
Dependent Variable: Silikon - Výparný odpor [Pa m ² / W]					
Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	0,654 ^a	2	0.327	3.4	0.0404
Intercept	65.742	1	65.742	676.6	0.0000
koncentrace	0.654	2	0.327	3.4	0.0404
Error	6.704	69	0.097		
Total	73.100	72			
Corrected Total	7.358	71			

a. R Squared = .089 (Adjusted R Squared = .062)

Z grafu na Obrázku 14 se zdá být přítomna závislost výparného odporu jak na koncentraci, tak na době klocování (čím větší koncentrace a delší doba klocování, tím vyšší výparný odpor). Ovšem test ANOVA potvrdil jako statisticky významný pouze efekt koncentrace roztoku, viz Tabulka 13 (nevýznamný efekt doby klocování a interakce byl z analýzy odstraněn). Důvod spočítá v tom, že jednotlivá měření v tomto případě vykazují poměrně velký variační koeficient, viz Tabulka 12.

Následující graf znázorňuje průměrné hodnoty výparného odporu pro hydrofobizační roztok na bázi fluorkarbonu pro jeho různé koncentrace a různé doby máčení:



Obrázek 15: Průměrné výparné odpory (Fluorkarbon)

Následující tabulka obsahuje popisné statistiky výparného odporu při použití hydrofobizačního roztoku na bázi fluorkarbonu:

Tabulka 14: Popisné statistiky výparného odporu (Fluorkarbon)

Descriptive Statistics							
Dependent Variable: Fluorkarbon - Výparný odpor [Pa m ² / W]							
Koncentrace [g/l]	Doba [min]	N	Mean	Std. Deviation	Variation Coefficient	Lower bound 95%	Upper bound 95%
50	1	9	0.444	0.361	0.812	0.167	0.722
	2	15	0.907	0.198	0.218	0.797	1.016
100	1	9	0.800	0.387	0.484	0.502	1.098
	2	15	0.640	0.216	0.338	0.520	0.760
150	1	9	1.089	0.252	0.232	0.895	1.283
	2	15	0.820	0.231	0.281	0.692	0.948

Následující tabulka je výstupem analýzy rozptylu (ANOVA) dvojitého třídění pro výparný odpor (hydrofobizační roztok na bázi fluorkarbonu).

Tabulka 15: ANOVA pro výparný odpor (Fluorkarbon)

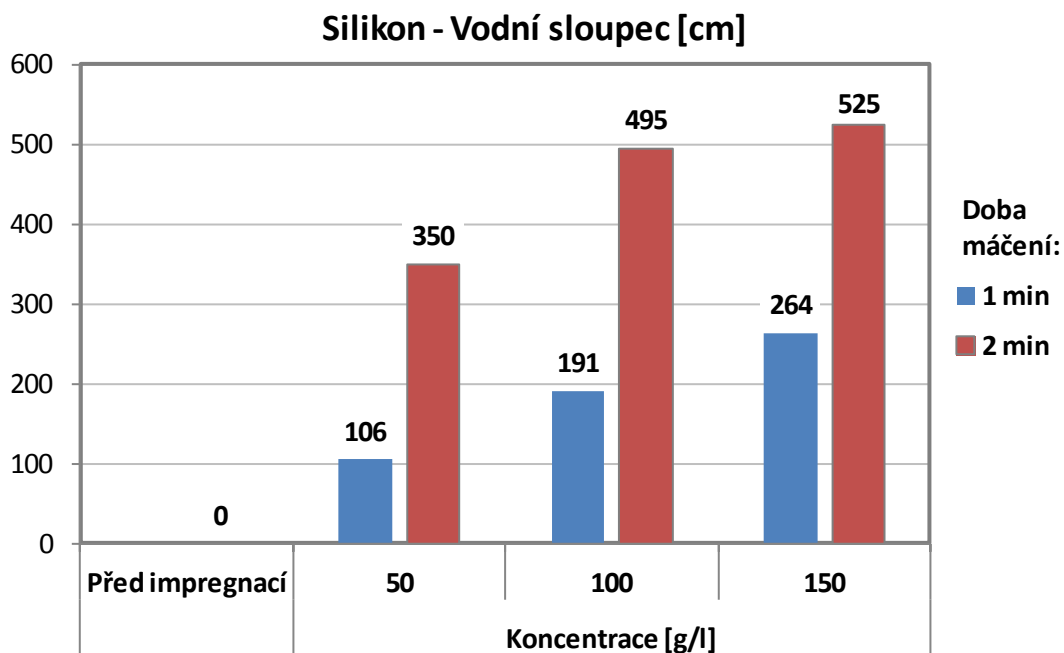
Tests of Between-Subjects Effects					
Dependent Variable: Fluorkarbon - Výparný odpor [Pa m ² / W]					
Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	2,433 ^a	5	0.49	6.8	0.0000
Intercept	41.419	1	41.42	581.6	0.0000
koncentrace	1.010	2	0.51	7.1	0.0016
doba	.002	1	0.00	0.0	0.8647
koncentrace * doba	1.750	2	0.88	12.3	0.0000
Error	4.700	66	0.07		
Total	51.470	72			
Corrected Total	7.133	71			

a. R Squared = .341 (Adjusted R Squared = .291)

Z grafu na Obrázku 15 je patrné, že výparný odpor roste s rostoucí koncentrací v případě klocování po dobu 1 minuty. V případě doby 2 minut není tento efekt patrný. Celkově doba klocování nemá systematický efekt na výsledný výparný odpor. Tyto závěry potvrzují i p-hodnoty ve výstupní tabulce ANOVA (Tabulka 15).

4.3.4 Výsledky hydrostatické odolnosti

Následující graf na Obrázku 16 znázorňuje průměrné hydrostatické odolnosti pro hydrofobizační roztok na bázi silikonu pro jeho různé koncentrace a různé doby máčení:



Obrázek 16: Průměrné vodní sloupce (Silikon)

Následující tabulka obsahuje popisné statistiky hydrostatické odolnosti při použití hydrofobizačního roztoku na bázi silikonu:

Tabulka 16: Popisné statistiky vodního sloupce (Silikon)

Descriptive Statistics

Dependent Variable: Silikon - Vodní sloupec [cm H₂O]

Koncentrace [g/l]	Doba [min]	N	Mean	Std. Deviation	Variation Coefficient	Lower bound 95%	Upper bound 95%
50	1	3	105.7	7.0	0.066	88.219	123.115
	2	5	350.3	135.7	0.387	181.818	518.822
100	1	3	191.0	33.2	0.174	108.648	273.352
	2	5	494.7	91.4	0.185	381.219	608.101
150	1	3	263.7	53.7	0.204	130.207	397.126
	2	5	524.8	115.9	0.221	380.828	668.732

Následující Tabulka 17 je výstupem analýzy rozptylu (ANOVA) dvojitého třídění pro hydrostatickou odolnost (hydrofobizační roztok na bázi silikonu).

Tabulka 17: ANOVA pro vodní sloupec (Silikon)

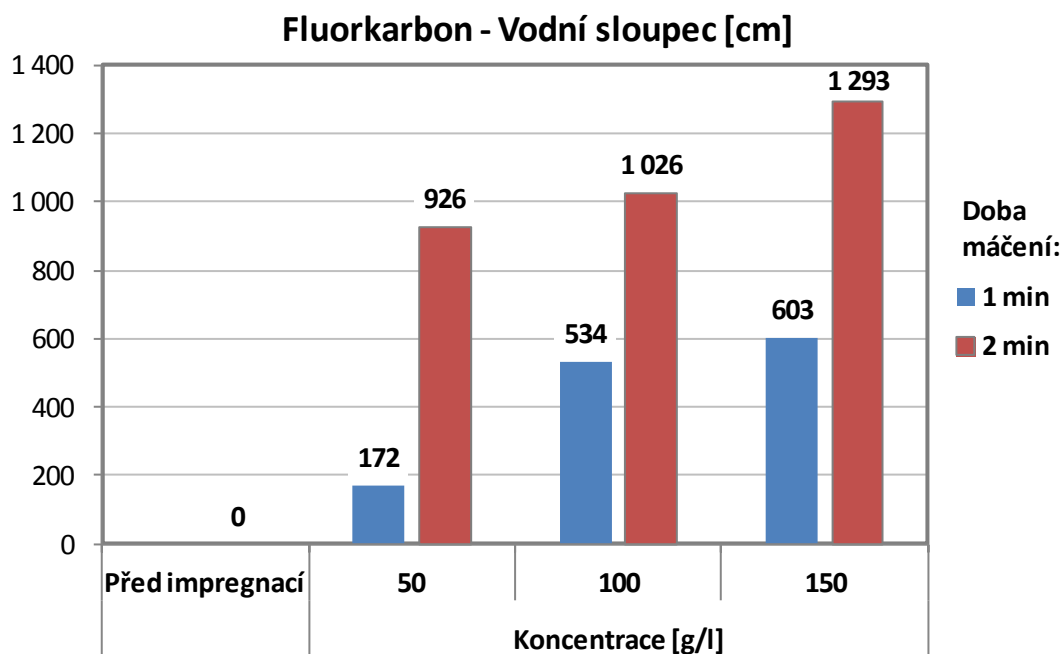
Tests of Between-Subjects Effects
Dependent Variable: Silikon - Vodní sloupec [cm H₂O]

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	530494,2 ^a	3	176831.4	20.5	0.0000
Intercept	2328287.7	1	2328287.7	270.2	0.0000
koncentrace	121012.0	2	60506.0	7.0	0.0049
dobu	409482.2	1	409482.2	47.5	0.0000
Error	172363.6	20	8618.2		
Total	3734419.7	24			
Corrected Total	702857.7	23			

a. R Squared = .755 (Adjusted R Squared = .718)

Z grafu na Obrázku 16 je vidět, že vyšší koncentrace roztoku a delší doba máčení způsobují vyšší vodní sloupec. Z tabulky ANOVA (Tabulka 17) vyplývá, že oba dva efekty jsou statisticky významné. Jejich interakce ale již významná není (byla poté z modelu odstraněna pro lepší posouzení významnosti hlavních efektů).

Následující graf znázorňuje průměrné hydrostatické odolnosti pro hydrofobizační roztok na bázi fluorkarbonu pro jeho různé koncentrace a různé doby máčení:



Obrázek 17: Průměrné vodní sloupce (Fluorkarbon)

Následující Tabulka 18 obsahuje popisné statistiky hydrostatické odolnosti při použití hydrofobizačního roztoku na bázi fluorkarbonu:

Tabulka 18: Popisné statistiky vodního sloupce (Fluorkarbon)

Descriptive Statistics							
Dependent Variable: Fluorkarbon - Vodní sloupec [cm H ₂ O]							
Koncentrace [g/l]	Doba [min]	N	Mean	Std. Deviation	Variation Coefficient	Lower bound 95%	Upper bound 95%
50	1	2	172.0	32.5	0.189	-120.243	464.243
	2	5	925.7	79.0	0.085	827.605	1023.795
100	1	3	521.3	53.7	0.103	387.897	654.770
	2	5	1026.2	143.4	0.140	848.177	1204.303
150	1	3	603.3	37.3	0.062	510.640	696.026
	2	5	1292.7	371.0	0.287	832.135	1753.345

Následující tabulka je výstupem analýzy rozptylu (ANOVA) dvojitého třídění pro hydrostatickou odolnost (hydrofobizační roztok na bázi fluorkarbonu).

Tabulka 19: ANOVA pro vodní sloupec (Fluorkarbon)

Tests of Between-Subjects Effects					
Dependent Variable: Fluorkarbon - Vodní sloupec [cm H ₂ O]					
Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	2526091	3	842030	22.1	0.0000
Intercept	12008360	1	12008360	314.9	0.0000
koncentrace	541111	2	270555	7.1	0.0050
doba	2123404	1	2123404	55.7	0.0000
Error	724544	19	38134		
Total	20540176	23			
Corrected Total	3250635	22			

a. R Squared = .777 (Adjusted R Squared = .742)

Graf na Obrázku 17 ukazuje, že vyšší koncentrace roztoku a delší doba máčení způsobují vyšší vodní sloupec. Z tabulky ANOVA (Tabulka 19) je znovu vidět, že oba dva efekty jsou silně statisticky významné, ale jejich vzájemná interakce již nikoli (z analýzy byla odstraněna).

4.3.5 Shrnutí výsledků

V Tabulce 20 jsou souhrnně prezentovány všechny průměry naměřených vlastností. Tedy pro každou ze 12 kombinací hydrofobizačního roztoku, jeho koncentrace a doby máčení jsou zde uvedeny průměrné hodnoty naměřené prodyšnosti, relativní propustnosti pro vodní páru, výparného odporu (Ret) a vodního sloupce. Pro větší přehlednost tabulky jsou sloupce s jednotlivými vlastnostmi obarveny pomocí standardního podmíněného formátování v MS Excelu, a to tak, že zelená barva odpovídá nejlepší hodnotě (nejvíce

žádoucí z pohledu užité hodnoty textilie), naopak červená barva pak značí méně vyhovující hodnotu.

Tabulka 20: Shrnutí výsledků měření

Látka	Koncentrace [g/l]	Doba máčení [min]	Prodyšnost [l/m ² /s]	Relativní propustnost pro vodní páru [%]	Ret [Pa·m ² /W]	Vodní sloupec [cm]
Silikon	50	1	2.43	84.50	0.93	106
Silikon	100	1	1.75	83.71	0.97	191
Silikon	150	1	1.44	80.68	1.18	264
Silikon	50	2	1.18	86.47	0.78	350
Silikon	100	2	0.85	84.99	0.95	495
Silikon	150	2	0.58	84.55	1.01	525
Fluorkarbon	50	1	2.96	93.12	0.44	172
Fluorkarbon	100	1	2.93	88.34	0.80	521
Fluorkarbon	150	1	2.66	84.42	1.09	603
Fluorkarbon	50	2	1.41	86.85	0.91	926
Fluorkarbon	100	2	1.29	90.24	0.64	1 026
Fluorkarbon	150	2	1.21	87.28	0.82	1 293

Z předchozích výsledků vyplývá, že požadavky nízké prodyšnosti a vysokého vodního sloupce (hydrostatické odolnosti) jsou poměrně dobře slučitelné. Stejně tak vysoké relativní propustnosti pro vodní páru a nízkého výparného odporu lze také dosahovat současně, jelikož jde v podstatě o dvě různé veličiny, které vyjadřují stejnou vlastnost materiálu.

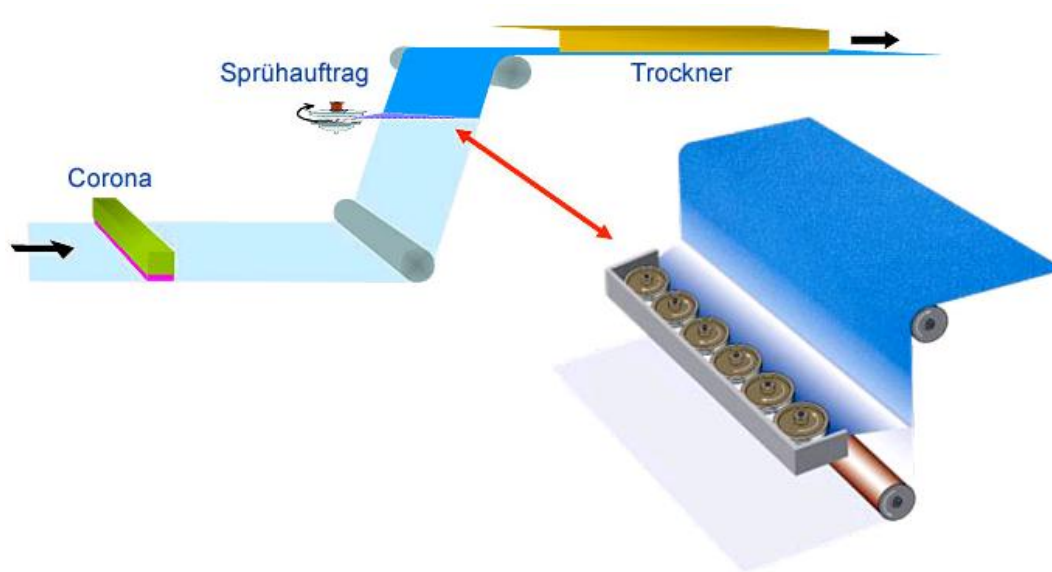
Ovšem dvě výše uvedené skupiny vlastností jsou vzájemně protichůdné a je tedy věcí vhodného kompromisu, jaký způsob impregnace zvolit. Tento kompromis bude odrazet konkrétní preference výrobce dané např. využitím textilie v konkrétním výrobku.

Např. impregnace po dobu 2 minuty roztokem 100 g/l fluorkarbonu dosahuje ve všech čtyřech ukazatelích velice slušných hodnot. Ovšem pokud bychom preferovali co nejmenší prodyšnost textilie, pak bychom zřejmě sáhli po impregnaci roztokem 150 g/l silikonu po dobu 2 minut. Z pohledu relativní propustnosti pro vodní páru a výparného odporu je zase jednoznačně nejvýhodnější impregnace roztokem 50 g/l fluorkarbonu s dobou máčení 1 minutu.

4.4 Měření nanovláknenné vrstvy impregnované pomocí RSS

Další možností jak nanášet hydrofobní prostředky na textilní materiály je pomocí zařízení německé firmy Ahlbrandt system GmbH.

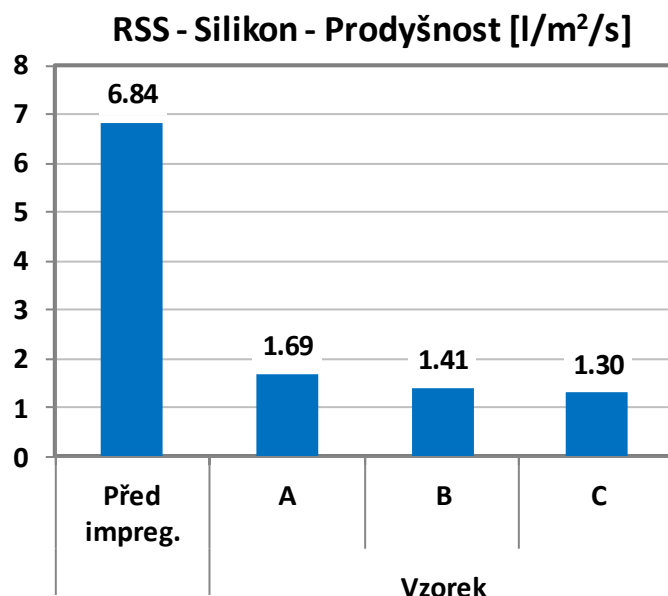
Jde o rotorový sprejovací systém (Rotor Spray System, RSS) pro rovnoměrné a přesné nanášení různých přípravků a nátěrů na folie, papír a textilie. Aplikují se tak finální úpravy textilií pomocí změkčovadel, zpomalovačů hoření, antistatických prostředků atd. Výhodou použití je minimalizace spotřeby chemikálií a energie na sušení, které je dosaženo pomocí patentovaného rotorového systému s vícenásobným překrytím sprejovaných polí. Systém je dále vybaven vyhlazovacím válcem a sušičkou. [22]



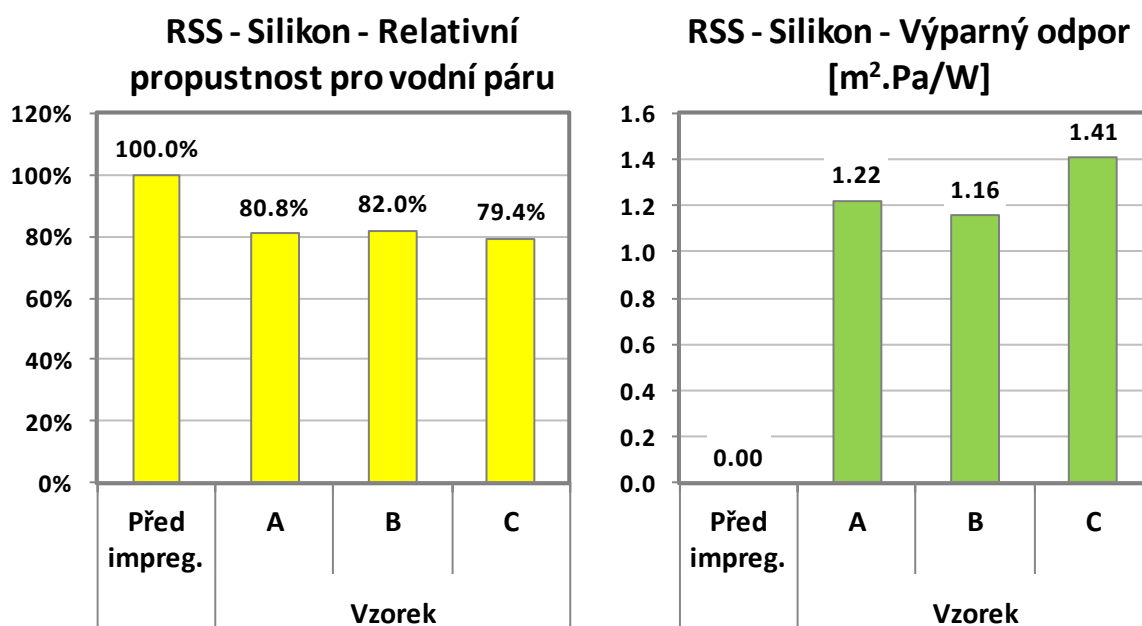
Obrázek 18: Schéma zařízení RSS, zdroj [22]

Společnost Viola Nanotechnology, s.r.o. poskytla k testování nanovláknennou vrstvu již naimpregnovanou pomocí přístroje RSS. Jednalo se o tři vzorky (jsou označeny jako A, B a C), u všech byl použit impregnační roztok silikonu o koncentraci 150 g/l. Samotná nanovláknenná vrstva byla shodná s tou, kterou jsme sami impregnovali pomocí klocovací nádoby a fuláru.

Bylo provedeno proměření prodyšnosti, relativní propustnosti pro vodní páru, výparného odporu a hydrostatické odolnosti. Následující tři grafy na Obrázku 19 a 20 obsahují výsledky měření prvních třech z uvedených ukazatelů. Opět byl do grafů přidán i sloupec "Před impregnací".



Obrázek 19: Průměrné prodyšnosti (impregnace pomocí RSS)



Obrázek 20: Průměrné relativní propustnosti pro vodní páru a výparné odpory (impregnace pomocí RSS)

Vidíme, že naměřené hodnoty se příliš neliší mezi jednotlivými vzorky (statistické testy v tomto případě nebyly provedeny). Z porovnání výsledků (viz Tabulka 20) je vidět, že z hlediska těchto tří vlastností jsou tyto vzorky nejpodobnější vzorkům impregovaným za použití 150 g/l roztoku silikonu s dobou klocování 1 minuta. Pokud jde o hydrostatickou odolnost (výšku vodního sloupce) těchto vzorků, byly měřením získány nízké hodnoty (průměr 10,5 cm). K průtoku vody skrz nanovláknennou vrstvu došlo prakticky okamžitě po zahájení měření.

4.5 Pořízení snímků nanovláknenné vrstvy

Nanovláknna se dají pozorovat pouze elektronovým rastrovacím mikroskopem, protože jsou menší než vlnová délka světla a pod běžným světelným mikroskopem nejsou viditelná. Snímky byly pořízeny v laboratoři Katedry textilních materiálů na rastrovacím elektronovém mikroskopu Vega TS 5130. Vega je počítačem řízený rastrovací elektronový mikroskop, který je určen k pozorování povrchů při velkém zvětšení. Snímky pak mohou být předávány k dalšímu počítačovému zpracování a vyhodnocení. [23]. Pořízené snímky jsou k ilustraci v Příloze 2.

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce měla za cíl laboratorním experimentem hydrofobizovat nanovláknennou vrstvu pomocí fuláru. Měřením daných parametrů porovnat dva hydrofobizační prostředky na bázi silikonu a fluorkarbonu a nalézt vhodnou kombinaci koncentrace a času impregnování pro úpravu nanovláknenné vrstvy.

Teoretická část práce se zaměřuje na problematiku materiálů pro outdoorové oblečení a jsou zde uvedeny vlastnosti termofyziologického komfortu, které by měly tyto materiály splňovat. Dále seznamuje s polyamidem 6, výrobou nanovláken a nanovláknenné vrstvy pomocí zařízení NanospiderTM. Současně byla věnována pozornost hydrofobní úpravě, možnostem jejího hodnocení a specifikaci přípravků na bázi silikonu a fluorkarbonu, na tomto místě byl také stručně popsán laboratorní fulár.

Experimentální část bakalářské práce obsahuje provedené laboratorní experimenty a jejich výsledky. Nejprve byla charakterizována použitá nanovláknenná vrstva, příprava vzorků a impregnačních roztoků na bázi silikonu a fluorkarbonu dle předem určených předpisů. Celkem byly pro hydrofobizaci použity vždy tři různé koncentrace od každého prostředku. Dále zde byl podrobně zaznamenán průběh a způsob impregnování vzorků. Měřením naimpregnovaných vzorků mikroporézní nanovláknenné vrstvy byly hodnoceny parametry termofyziologického komfortu: prodyšnost, paropropustnost a vodní sloupec. V neposlední řadě jsou výsledky měření statisticky vyhodnoceny. Byla zjišťována statistická významnost rozdílů naměřených hodnot pro různé koncentrace roztoků a různé doby klocování. Výsledky měření a provedených statistických testů byly zpracovány formou okomentovaných grafů a tabulek. Dále byly pro dokumentaci pořízeny fotografie rastrovacím elektronovým mikroskopem, umožňujícím dostatečné zvětšení pro rozeznání jednotlivých vláken a jejich mezivláknenných prostorů.

Z provedených měření je patrné, že dosažení požadavku nízké prodyšnosti a vysokého vodního sloupce (hydrostatické odolnosti) je možné. Stejně tak vysoké relativní propustnosti pro vodní páru a nízkého výparného odporu lze dosahovat současně, jelikož jde v podstatě o dva parametry, které vyjadřují stejnou vlastnost materiálu - paropropustnost. Bohužel, ony dvě uvedené skupiny vlastností jsou si vzájemně protichůdné a je tedy nutné najít kompromis, jaký způsob impregnace zvolit pro určitý typ oděvu. Například provedená impregnace po dobu 2 minut roztokem 100g/l fluorkarbonu dosahuje ve všech čtyřech ukazatelích velice uspokojivých hodnot a svou výškou vodního

sloupce s průměrem 1026 cmH₂O se řadí k nejlepším. Pokud bychom jako výrobce oděvů do extrémního vysokohorského podnebí preferovali co nejmenší prodyšnost textilie, pak bychom zřejmě impregnovali roztokem 150 g/l silikonu po dobu 2 minut. Z pohledu paropropustnosti je zase jednoznačně nejvýhodnější impregnace roztokem 50 g/l fluorkarbonu s dobou máčení 1 minutu. Pro další výzkum v této oblasti by bylo zajímavé provést impregnaci s delší dobou klocování, například 5 minut.

Proměřeny byly také vzorky nanovlákněné vrstvy impregnované pomocí Rotor Spray Systému. Jednalo se o nanovlákněnou vrstvu totožnou s nanovlákněnou vrstvou naimpregnovanou pomocí klocovací nádoby a fuláru. Tyto již naimpregnované vzorky, a to impregnačním roztokem silikonu o koncentraci 150 g/l, poskytla společnost Viola Nanotechnology, s.r.o. Porovnáním bylo zjištěno, že z hlediska prodyšnosti, relativní propustnosti pro vodní páru a výparného odporu jsou tyto vzorky nejpodobnější v této práci impregnovaným vzorkům za použití 150 g/l roztoku silikonu s dobou klocování 1 minuta. Při testování hydrostatické odolnosti těchto vzorků bylo dosaženo velmi nízkých hodnot vodního sloupce, průměrně pouze 10,5 cmH₂O.

Tyto výsledky jsou důvodem k diskusi, jak vhodně impregnovat nanovlákněnou vrstvu v průmyslu. Impregnování probíhalo v laboratorním prostředí jen na kusových vzorcích, nikoli v návinu, tudíž bylo každému vzorku věnováno při impregnování zvýšené pozornosti, aby byl celý řádně smočen v roztoku. Při impregnování na Rotor Spray Systému i experimentálním impregnováním za využití fuláru byla nanovlákněná vrstva umístěna na podkladovém papíře. Pro průmyslové využití by bylo zapotřebí sofistikovaného převíjecího systému, který by nanovlákněnou vrstvu před impregnováním s opatrností převínil a poté by impregnačním strojem mohla procházet bez podkladového papíru. Použitím tohoto opatření by v průmyslové výrobě mohlo dojít ke snížení potřebného množství hydrofobizačního prostředku a tím ke snížení celkových nákladů na výrobu. Nosný papír, na který se nanovlákněná vrstva zvlákňuje, sice eliminuje její náchylnost k mechanickému poškození, ale zároveň je výrazným absorbérem impregnace.

Další otevřenou možností pro výzkum by bylo provedení obrazové analýzy struktury impregnované nanovlákněné vrstvy pomocí snímků z elektronového rastrovacího mikroskopu a zjištění, jaký vliv má druh nanosené impregnace na zaplnění mezivlákněných prostor.

LITERATURA

- [1] HES, Luboš a SLUKA, Petr. *Úvod do komfortu textilií*. Vyd. 1. Liberec: TUL, 2005.
- [2] RŮŽIČKOVÁ, Dagmar. *Oděvní materiály*. Vyd. 1. Liberec: TUL, 2003.
- [3] MACHÁČEK, Petr a HOTMAR. Víte, co si oblékáte? I. *Svět outdooru: - outdoor, turistika, hory, voda* [online]. 5.9.2007 [cit. 2012-02-15]. Dostupné z: <<http://www.svetoutdooru.cz/clanek/?107711-vite,-co-si-oblekate?-i.>>
- [4] Průvodce SoftShell. *Outdoorinfo.cz* [online]. 30. 11. 2006 [cit. 2012-02-15]. Dostupné z: <http://www.outdoorinfo.cz/pruvodce-softshell>
- [5] JAKOUBKOVÁ, Dana. TYPOLOGIE MATERIÁLŮ, VŠE KOLEM TEXTÍLIÍ: Zátěr a membrána. *OutdoorGuide: časopis pro život za dveřmi* [online]. OutdoorGuide, 27.11.2009 [cit. 2012-02-15]. Dostupné z: <http://www.outdoorguide.cz/zater-a--membrana-40.html>
- [6] DRAŠAROVÁ, Jana. KDE - FT - TUL. Vysocefunkční textilie: Funkční textilie - Sport, outdoor [pdf přednáška]. 8 . 4. 2009, 28 s. [cit. 2012-01-06]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/kde/studium/predmetyPRILOHY/6_sport0.pdf
- [7] Výrobky GORE-TEX®: Membrána. W. L. GORE & ASSOCIATES GMBH. *GORE-TEX.CZ* [online]. 2011 [cit. 2012-02-15]. Dostupné z: http://www.gore-tex.cz/remote/Satellite?c=fabrics_cont_land_c&childpagename=goretex_cs_CZ%2Ffabrics_cont_land_c%2FFabricTechnologiesChapterOneLandingSEO&cid=1183947840088&p=1183947843070&pagenam=SessionWrapper
- [8] Sympatex membrane: Structure & Function. SYMPATEX TECHNOLOGIES GMBH. *SympaTex* [online]. [cit. 2012-02-15]. Dostupné z: http://www.sympatex.com/technologien/membran_und_laminate/aufbau_und_funktion_der_membran
- [9] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT v Praze, Praha 2006.
- [10] RŮŽIČKOVÁ, Jana. Elektrostatické zvlákňování nanovláken. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2004.
- [11] JIRSÁK, Oldřich, Filip SANETRŇÍK, David LUKÁŠ, Václav KOTEK, Lenka MARTINOVÁ a Jiří CHALOUPEK. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Způsob výroby nanovláken z polymerního roztoku elektrostatickým zvlákňováním a zařízením k provádění způsobu* [patent]. Česká republika. Patentový spis, CZ 294272 B6. Uděleno 14. 9. 2004. Zapsáno 10. 11. 2004. Dostupné z: <<http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/294/294272.pdf>>
- [12] PASTRNEK, Rudolf a Petr VLACH. *Finální úpravy textilií* [online]. Liberec: TUL, 2002 [cit. 2012-02-18]. Dostupné z: <https://skripta.ft.tul.cz/databaze/data/2003-01-16/12-24-33.pdf>
- [13] DEMBICKÝ, KRYŠTŮFEK, MACHAŇOVÁ, ODVÁRKA, PRÁŠIL, WIENER. *Zušlechťování textilií*, Liberec, TU Liberec, 2008,
- [14] BLAŽEJ, Anton et al. Špeciálne chemické úpravy textilií. 1. vyd. Bratislava : Alfa, 1986.

- [15] DEMBICKÝ, Josef. *Identifikace dislokací hydrofobní úpravy elektronovým mikroskopem*. Liberec, 1997. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní, Katedra textilního zušlechťování. Vedoucí práce Jaroslav Odvárka.
- [16] Příručka textilního odborníka. 1. vyd. Praha : SNTL ; Bratislava : Alfa, 1981.
- [17] E-learningová podpora výuky v laboratořích katedry oděvnictví [cit. 2012-02-5]. Dostupné z: <http://krakatice.kod.tul.cz/frvs2025/>
- [18] ČSN EN ISO 9237 (80 0817). *Textilie: Zjišťování prodyšnosti plošných textilií*. Praha: Český normalizační institut, 1996.
- [19] ČSN EN 20 811 (80 0818). *Textilie: Stanovení odolnosti proti pronikání vody – Zkouška tlakem vody*. Praha: Český normalizační institut, 1994.
- [20] Ramík, Jaroslav STATISTIKA (pro navazující magisterské studium) [online]. Karviná: Slezská univerzita v Opavě, Obchodně podnikatelská fakulta v Karviné, 2007. [cit. 2012-04-13]. Dostupné z: <http://polodriver.uvadi.cz/files/Statistika/Statistika.pdf>
- [21] Ústní sdělení Mgr. Tomáš Hanzák, senior analytik společnosti Mediaresearch, a.s.
- [22] RSS web Ahlbrandt System TECHNOLOGY: ROTOR SPRAY APPLICATION. AHLBRANDT SYSTEM GMBH. *Ahlbrandt* [online]. 2004- [cit. 2012-03-6]. Dostupné z: <http://neu.ahlbrandt.de/index.php?page=technologie-7>
- [23] Manuál k rastrovacímu elektronovému mikroskopu Vega. Dostupný u Ing. Jany Grabmüllerové (technik pro rastrovací elektronovou mikroskopii a konfokální mikroskopii) na Katedře textilních materiálů FT TUL

Příloha 1: Pracovní postup impregnace

Krok č. 1 Namočení vzorku v klocovací nádobě



Krok č. 2 Klocování vzorku



Krok č. 3 Klocování vzorku



Krok č. 4 Klocování vzorku



Krok č. 5 Klocování vzorku



Krok č. 6 Vkládání vzorku mezi válce fuláru



Krok č. 7 Vyndávání vzorku z fuláru

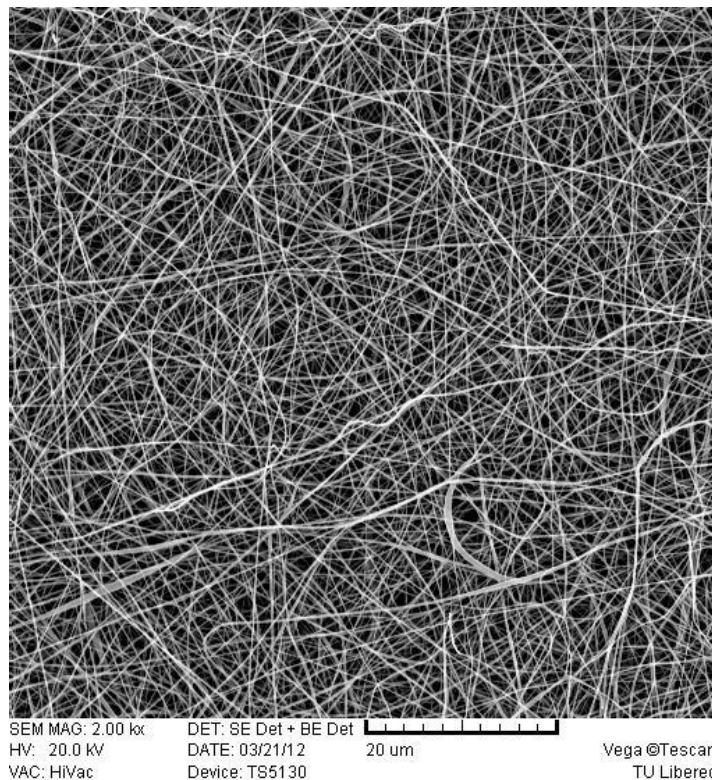


Krok č. 8 Upevnění vzorku před vložením do horkovzdušné komory

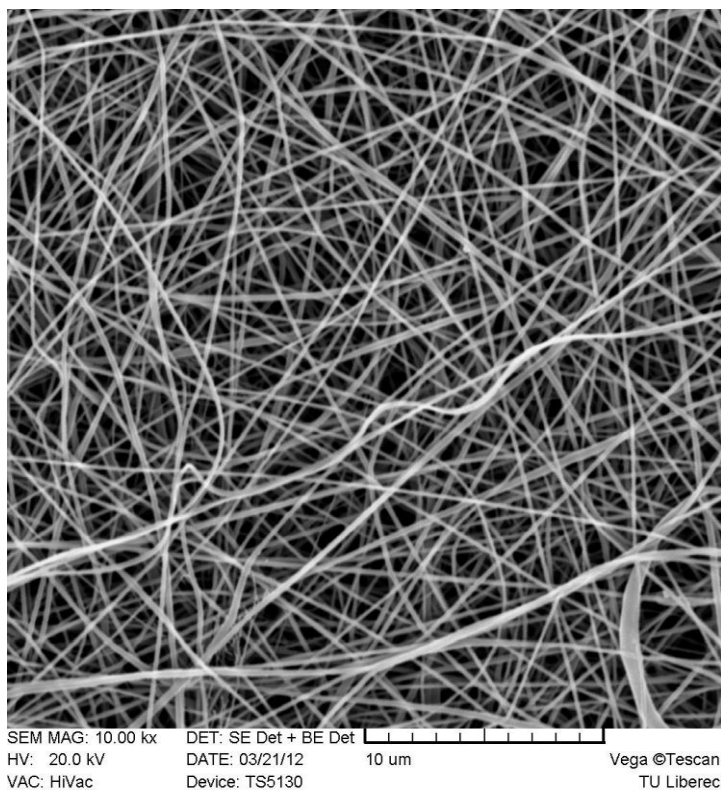


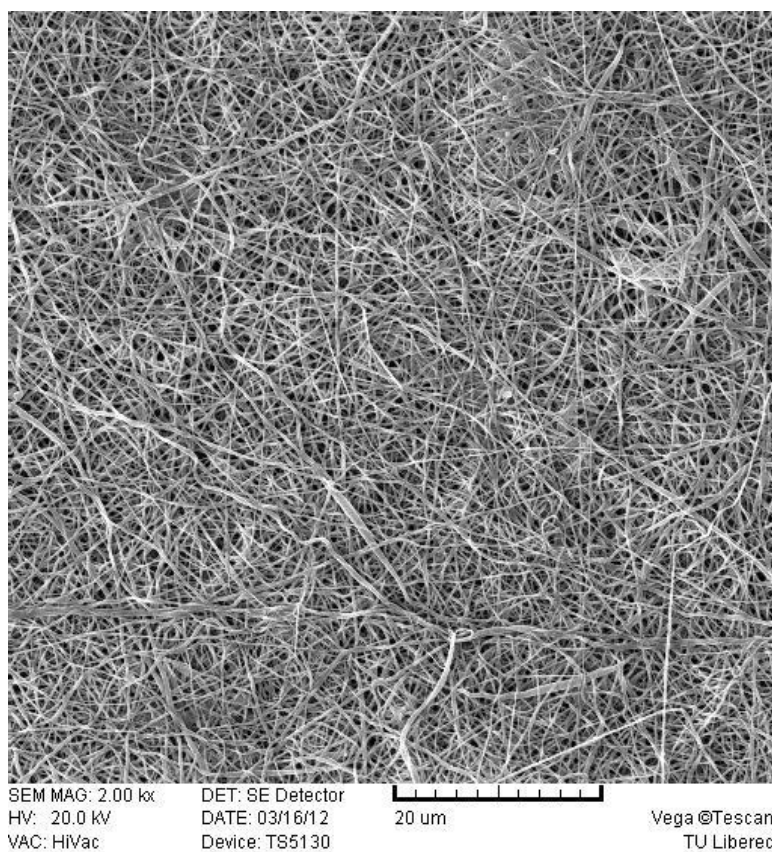
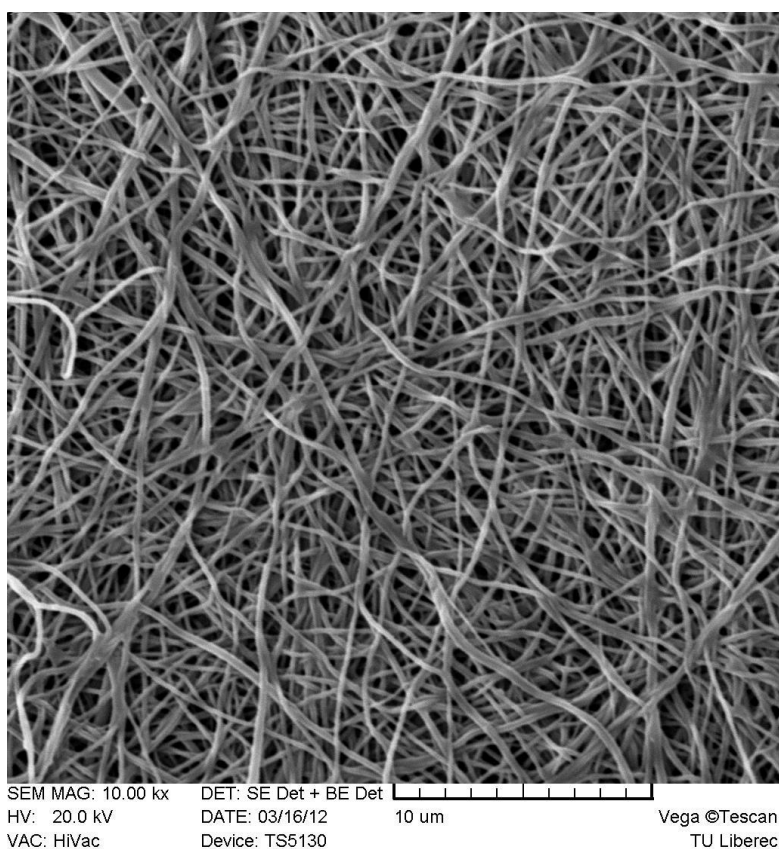
Příloha 2: Snímky nanovláknenné vrstvy z rastrovacího elektronového mikroskopu

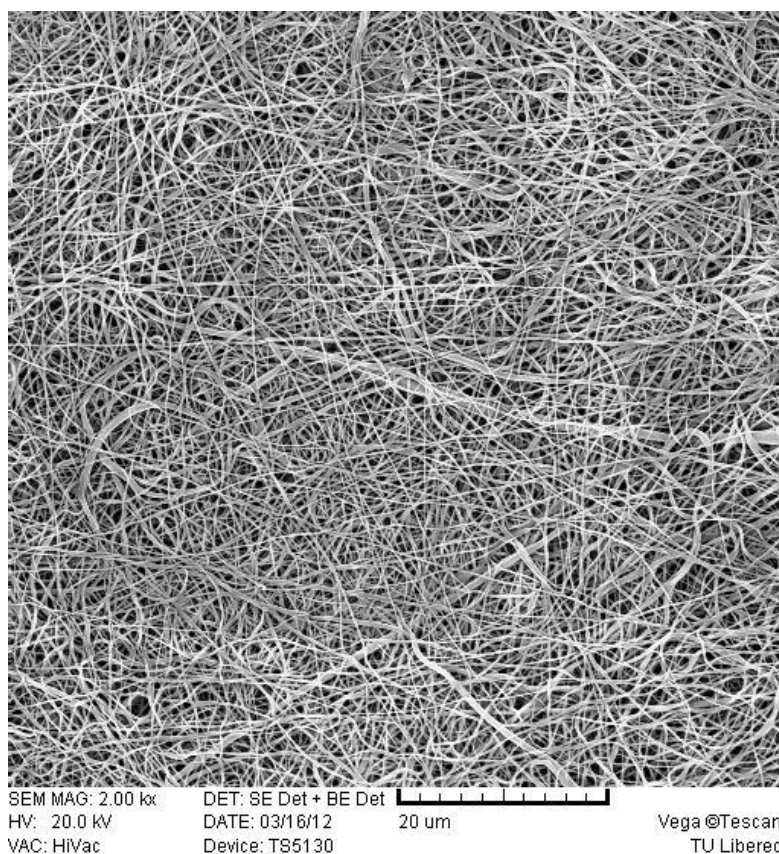
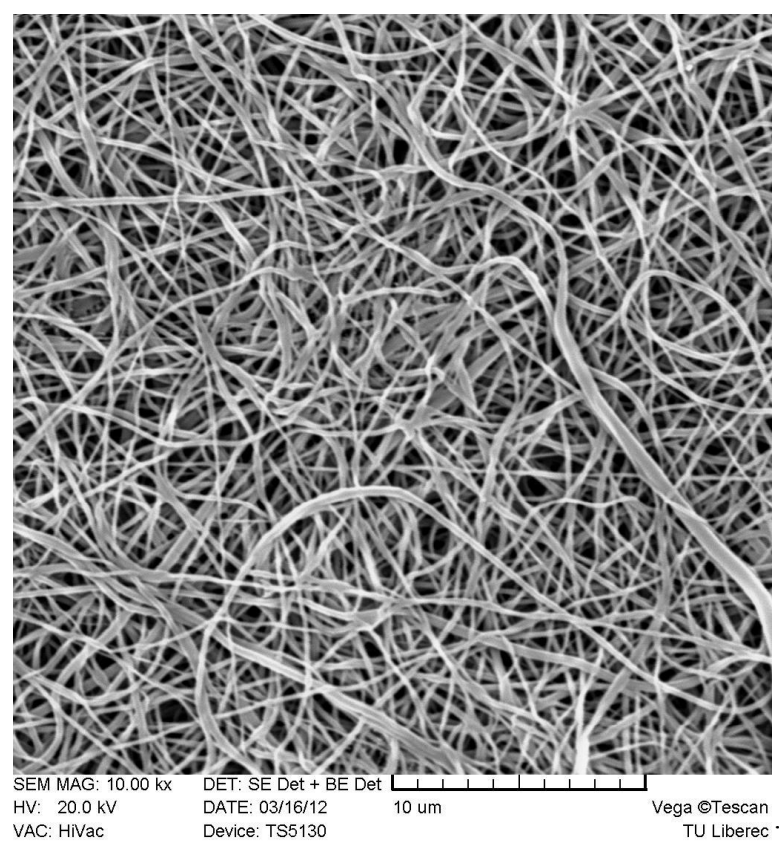
Bez impregnace

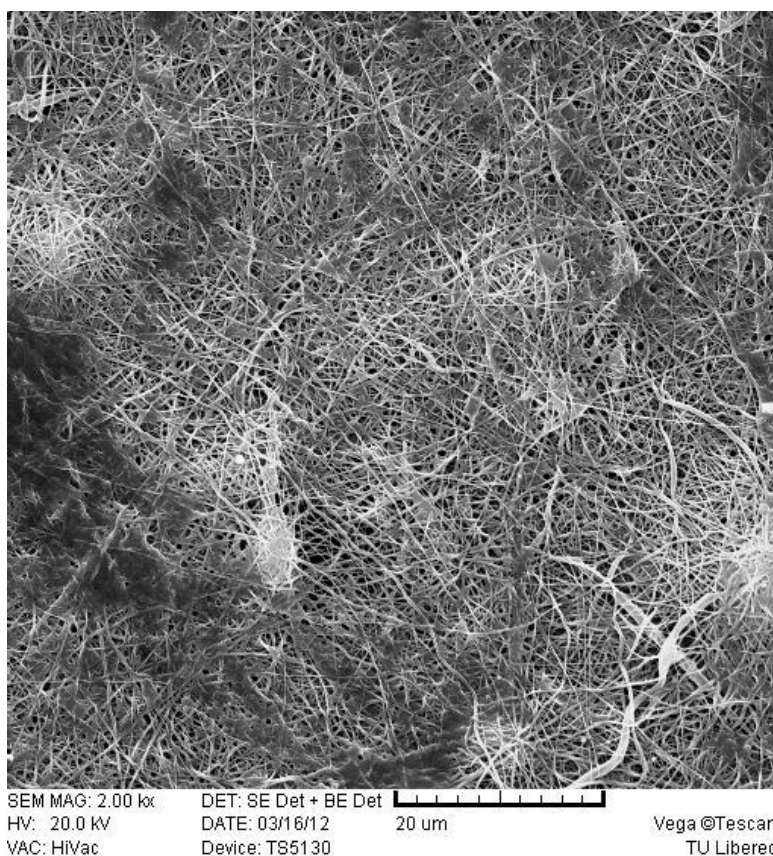


Bez impregnace



Silikon 150g/l*Silikon 150g/l*

Fluorkarbon 150g/l*Fluorkarbon 150g/l*

RSS – Silikon 150g/l*RSS – Silikon 150g/l*